

Med. for.

17

md

Med. for.
17^{md}

Orfila

STRECH.



Medizin, Chirurgie und Geburtshilfe

bearbeitet oder redigirt

von

Dr. Friedrich J. Behrend,

prakt. Arzt zu Berlin und Mitglied mehrerer gelehrten Gesellschaften.

XXI.

Ueber

Arsenikvergiftung

in chemischer, gerichtlicher und therapeutischer
Hinsicht,

mit Berücksichtigung auf den bekannsten Aufsatze des Hrn. Hofrath,

von

O r t h.

Deutsch von

Dr. Eduard Henoch,

praktischen Arzte in Berlin.

Mit Abbildungen chemischer Apparate.

Leipzig, 1843.

Bei Christian Ernst Kolmann.

Bibliothek von Vorlesungen
der
vorzüglichsten und berühmtesten Lehrer
des Auslandes
über

Medizin, Chirurgie und Geburtshülfe,
bearbeitet oder redigirt

von
Dr. Friedrich J. Behrend,
prakt. Ärzte zu Berlin und Mitglieder mehrerer gelehrten Gesellschaften.

XXXI.

Ueber

Arsenikvergiftung

in chemischer, gerichtlicher und therapeutischer
Hinsicht,

mit Bezugnahme auf den bekannten *Laffarge'schen Rechtsfall,*
von

O r f i l a.

Deutsch von

Dr. Eduard Hensch,

praktischem Arzte in Berlin.

Mit Abbildungen chemischer Apparate.

Leipzig, 1843.
Bei Christian Ernst Kollmann.

Vorlesungen
über
Arsenikvergiftung

in
chemischer, gerichtlicher und therapeutischer
Hinsicht

mit Bezugnahme auf den bekannten

Laffarge'schen Rechtsfall

von

O r f i l a.

Deutsch von

Dr. Eduard Hensch,

prakt. Arzte in Berlin.

Unter Redaktion von **Dr. Fr. J. Behrend.**

Mit Abbildungen chemischer Apparate.

Leipzig, 1843.

Bei Christian Ernst Kollmann.

344 A.

Vorlesungen über Arsenikvergiftung.

chemischer, gerichtlicher und therapeutischer
Hinsicht

mit Bezugnahme auf den bekannten

Lehrbuch des Arsenikvergiftung



Dr. Eduard Henoch,

prakt. Arzt in Berlin.

Unter Redaktion von Dr. Fr. J. Behrend.

Mit Abbildungen chemischer Apparate.

Leipzig, 1843.
Bei Christian Ernst Mollmann.

*Alle augenwärtigen
Theilhaber*

V o r w o r t.

Diese Vorlesungen bedürfen kaum irgend einer Vorbemerkung. In Folge der Angriffe, welche Orfila wegen seiner Entscheidung in dem auch in Deutschland vielfach bekannt gewordenen Rechtsfalle zu Tulle in Frankreich von Raspail und Andern erfahren hat, fühlte er sich veranlasst, nicht nur über die Prozedur, vermitteltst welcher er das Arsenik in der Leiche des Laffarge darthat und dessen stattgehabte Vergiftung bestätigte, sondern über Arsenikvergiftung überhaupt ausführliche Vorträge zu halten. Diese Vorträge, acht in der Zahl, hier zum ersten Male gesammelt und treu übersetzt, sind so lichtvoll und interessant, wie Alles was Orfila bisher geleistet hat, und dabei so eindringlich und fördernd für diesen so überaus wichtigen Gegenstand der Toxikologie und forensischen Medizin, dass wohl kein Arzt ohne die grösste Befriedigung dieses Werkchen aus den Händen legen wird.

Dr. Behrend.

V o r w o r t.

Diese Vorlesungen bedürften kaum irgend einer Vorbemerkung. In Folge der Angriffe, welche Orfila wegen seiner Entscheidung in dem auch in Deutschland vielfach bekannt gewordenen Rechtsfalle zu Talle in Frankreich von Raspail und Andern erfahren hat, fühlte er sich veranlaßt, nicht nur über die Prozedur, vermittelst welcher er das Arsenik in der Leiche des Laßfarge darthat und dessen stattgehabte Vergiftung bestätigte, sondern über Arsenikvergiftung überhaupt ausführliche Vorträge zu halten. Diese Vorträge, acht in der Zahl, hier zum ersten Male gesammelt und tren übersetzt, sind so lichtvoll und interessant, wie Alles was Orfila bisher geleistet hat, und dabei so einbringlich und fördernd für diesen so überaus wichtigen Gegenstand der Toxikologie und forensischen Medizin, dass wohl kein Arzt ohne die grösste Befriedigung dieses Werkes aus den Händen legen wird.

Dr. Behrend.

Erste Vorlesung.

Meine Herrn!

Das Arsenik*) findet sich unter der Erde besonders in folgenden vier Zuständen: — Als

1. Regulinisches Arsenik, in runden Massen, oder in Klümpchen von blätteriger Textur vorkommend — selten.
2. Als Oxyd, doch nur in dem Maasse oxydirt, dass die arsenige Säure entsteht, die man mit As^2O^3 bezeichnet ($75.81 \text{ As} + 24.19 \text{ O.}$)
3. Mit andern Stoffen, wie Schwefel, Eisen, Antimon, Kupfer, Kobalt u. s. w. verbunden. (Kobalterze, Nickel-erz, Operment u. s. w.)
4. In salinischem Zustande, als arsenigsaures Eisen, Kobalt, Nickel u. s. w.

I. Arsenikmetall, Arsen.

Die physikalischen Eigenschaften dieses Metalles sind die folgenden: —

Frisch bereitet,**) ist es stark glänzend, von stahlblauer Farbe, körniger blättriger Textur und sehr zerbrechlich: es

*) Arsenik, *Arsenicum*, Scherbenkobalt, Fliegengift. — Arsen — ist ein Metalloid, das schon den Alten bekannt war (Dioskorides); sein Atomengewicht: 470,042; sein Zeichen: As.

**) Da man das Metall nie ganz rein findet, so kann man seine Eigenthümlichkeiten nur studiren, wenn man es künstlich dargestellt hat.

besitzt weder Geschmack noch Geruch, vorausgesetzt, dass es nicht zuvor gerieben wurde; geschieht dies aber, so bekommt es einen eigenthümlichen charakteristischen Geruch, der, ich bitte es wohl zu merken, mit dem des Knoblauchs nicht verglichen werden kann.

Das specifische Gewicht des Arseniks beträgt 5.189, wenn man Wasser als Einheit ansetzt. Es verflüchtigt sich leicht, ohne in einen flüssigen Zustand überzugehen, und kann in verschlossenen Gefäßen, sobald die Masse Rothglühhitze annimmt, destillirt werden, etwa bei einer Hitze von 180 Grad (356° F.). Diese letzte Eigenthümlichkeit bitte ich Sie besonders ins Auge zu fassen; denn die niedere Temperatur, bei der die Verflüchtigung vor sich geht, ist bemerkenswerth, weil vor noch nicht langer Zeit Einige, unter denen besonders Herr Raspail zu nennen ist, in einer Flugschrift mit Bezug auf die Angelegenheiten von Tulle *) bekannt machten, dass auch das Antimon unter denselben Bedingungen wie das Arsenik verflüchtigt werden, diese Eigenschaft also keineswegs als dem Arsenik charakteristisch zukommend betrachtet werden könne.

Eine solche Behauptung ist ganz absurd, denn, wenn man das Antimon unter den obenerwähnten Bedingungen derselben Hitze unterwirft, so wird es auch nicht im Mindesten verändert.

Einfluss des Sauerstoffs, oder der atmosphärischen Luft.

Wird Arsenik in einer dieser Luftarten erhitzt, so brennt es mit blauer Flamme, wobei sich kopiöse weisse Dämpfe von arseniger Säure entwickeln. Es muss bemerkt werden, dass niemals unter ähnlichen Bedingungen eine andere Verbindung des Arseniks und des Sauerstoffs entsteht. Wenn aber, anstatt die Einwirkung des Sauerstoffs durch Wärme zu erhöhen, Arsenikmetall dem feuchten Sauerstoff, oder der feuchten Atmosphäre ausgesetzt wird, so bekommt man ein ganz verschiedenes Resultat. Nach kurzer Zeit wird die Oberfläche des Metalls trübe, und ist das Metall in hinreichender Quantität vorhanden, so erzeugt

*) Die Stadt, in welcher der Prozess der Mad. Laffarge verhandelt wurde.

sich eine so bedeutende Hitze, dass ein damit in Berührung gebrachter brennbarer Körper entzündet werden kann; ja es sind Fälle vorgekommen, wo das Gefäss selbst völlig verzehrt worden ist. *)

Nach Berzelius wird bei dieser Gelegenheit ein wahres Oxyd gebildet, welches er schwarzes Oxyd, oder Protoxyd nennt, und dessen Verhältniss 92. 6 Metall zu 7. 4 Sauerstoff ist. Eine andere beachtenswerthe Autorität, Herr Proust, betrachtet diese Kombination nicht als reelles Oxyd, sondern im Gegentheil als eine Mischung von arseniger Säure und Metall.

Zur Stütze seiner Behauptung führt Proust an, dass, wenn man jene schwarze Masse erhitzt, sich arsenige Säure entwickle, und zugleich Arsenikmetall ausscheide. Ich kann nicht entscheiden, welche dieser beiden Autoritäten den Vorrang verdiene. Wenn ich auch mit Berzelius voraussetze, dass dies Oxyd in der That ein Protoxyd ist, so kann ich mir doch wohl die Möglichkeit denken, dass sich auf Kosten des in jener Mischung enthaltenen Oxygens arsenige Säure entwickeln, und somit eine gewisse Quantität des Metalls ausscheiden könne.

Einfluss des Wasserstoffs.

Diese Luftart verbindet sich mit dem Arsenik in zwei Proportionen zu zwei ganz verschiedenen Stoffen: der eine ist fest, und unter dem Namen „Arsenikhydrid“ bekannt; der zweite ist bei derselben Temperatur und demselben Luftdrucke gasförmig, und allgemein als Arsenikwasserstoff bekannt.

Das Arsenikhydrid kann auf zweierlei Weise erhalten werden: —

1. Durch die Verbrennung von Arsenikwasserstoffgas; und
2. durch die Einwirkung eines Amalgams von kaustischem Kali und Arsenik auf Wasser.

In diesem Falle wird das Wasser zersetzt,**) und es bildet sich eine braune feste, in kaltem Wasser unlösliche Substanz.

*) Diese Wirkung ist mehr als einmal beobachtet worden, wenn grosse Quantitäten metallischen Arseniks dieser Operation unterworfen wurden.

**) Sein Oxygen verbindet sich mit dem Kalium zu Pottasche, und die frei werdende Wasserstoff mit dem Arsenik. Folgende Formel wird dies erläutern: $\text{As K} + \text{H}^2\text{O} = \text{As H}^2 + \text{K O}$

Dies ist Arsenikhydrid, welches gesammelt, ausgewaschen und getrocknet werden muss.

Ich habe eben die Unlöslichkeit des Arsenikhydrids in kaltem Wasser angeführt; ganz verschieden verhält es sich aber gegen kochendes Wasser. In diesem Falle entwickelt sich arsenige Säure und Arsenikwasserstoffgas zu gleicher Zeit.*)

Arsenikwasserstoffgas.

Unter den gewöhnlichen Umständen ist es ein durchsichtiges, farbloses Gas, von sehr widrigem Geruch, welches, eingeathmet, auf die thierische Oekonomie einen höchst deleteren Einfluss äussert. Seine Dichtigkeit beträgt 2.6949; Wärme und Electricität zersetzen es leicht unter Entwicklung von Wasserstoff und Arsenikmetall.

Einer Temperatur von 30° Cent. (22° Fahr.) ausgesetzt, wird dies Gas flüssig, und verbleibt auch, gleich den andern nicht parmanenten Luftarten, in diesem Zustande, wenn es einer erhöhten Temperatur unterworfen wird, vorausgesetzt, dass ein hinreichender Druck der Expansivkraft der Wärme das Gleichgewicht hält.

Wird Arsenikwasserstoff in Sauerstoff oder atmosphärischer Luft hinreichend erhitzt, so brennt es mit blauer Flamme; sein Hydrogen verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Wasser, und zugleich bildet sich eine kleine Menge arseniger Säure und Arsenikhydrid; der grössere Theil des Metalls aber lagert sich an die Seiten des Gefässes ab, in welchem die Verbrennung vor sich

*) Wahrscheinlich ist es eine Mischung von Arsenikgas mit reinem Hydrogen; und die Theorie dieser Reaction kann leicht auf folgende Weise gedeutet werden: —

Das Arsenikhydrid besteht aus 1 Theil Metall und 2 Theilen Hydrogen: es kann also mit As^2H^4 bezeichnet werden; wir wissen aber, dass Wasser durch H^2O , Arsenikwasserstoff durch As^2H^6 , und arsenige Säure durch As^2O^3 bezeichnet wird. Es ist demnach einleuchtend, dass 2 Proportionen des Hydrids 3 von Wasser zersetzen; der ganze Sauerstoff verbindet sich mit der Hälfte des metallischen Arsens zu arseniger Säure, während die andere Hälfte sich mit der nöthigen Quantität Hydrogen zu Arsenikwasserstoff verbindet, welches mit dem reinen Hydrogen zusammen entweicht. Folgende Formel diene als Erläuterung: $2(\text{As}^2\text{H}^4) + 3(\text{H}^2\text{O}) = \text{As}^2\text{O}^3 + \text{As}^2\text{H}^6 + \text{H}^8$.

geht; oder, wenn man den Marsh'schen Apparat anwendet, kann das Metall sich auf einer kalten polirten Oberfläche niederschlagen.

Arsenikwasserstoff ist in Wasser löslich, und zwar lösen 100 Theile dieser Flüssigkeit, bei gleicher Temperatur und Druck, 20 Theile des Gases auf. Das Resultat zahlreicher und sorgfältiger Analysen ist, dass das Gas besteht aus 1 Theil Arsenikdampf, und 3 Theilen Hydrogen, zu zwei Theilen Arsenikwasserstoff verdichtet. Man kann es also bezeichnen mit As^2H^6 ; Atomengewicht: 977.52.

Bereitung des Arsenikwasserstoffs.

Man kann dies Gas leicht darstellen, wenn man ein Amalgam von Zink und Arsenik der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure aussetzt, oder wenn man eine oxygenirte Arsenikverbindung in den Marsh'schen Apparat einbringt. Im ersten Falle, wird das Wasser, durch die vereinte Aktion des Zinks und der Schwefelsäure zersetzt; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Zink zu Zinkoxyd, und dies wieder mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Zinkoxyd. Das sich entwickelnde Hydrogen verbindet sich wegen seiner nahen Verwandtschaft zum Arsenik sogleich mit diesem zu Arsenikwasserstoff, welcher seiner geringen Löslichkeit und der hohen Temperatur wegen, die durch den chemischen Prozess entsteht, entweicht.*)

Im zweiten Falle findet eine verschiedene Einwirkung statt. Auch hier tritt zwar eine Bildung von Schwefelzink ein, aber das frei gewordene Hydrogen hat eine zweifache Wirkung: der eine Theil verbindet sich mit dem Sauerstoff des Arsenikoxyds zu Wasser, der andere Theil aber mit dem sich bildenden Arsenik zu Arsenikwasserstoff.**)

Einwirkung des Bors, der Kohle, und des Stickstoffs.

Diese Elementarkörper haben auf das Arsenik gar keinen Einfluss.

*) Die Formel ist: $\text{Zn}^3 + \text{As}^2 + 3(\text{SO}^3) + 3(\text{H}^2\text{O}) = 3(\text{ZnO} + \text{SO}^3) + \text{As}^2\text{H}^6$.

**) Formel: $6\text{Zn} + 6(\text{H}^2\text{O}) + \text{As}^2\text{O}^3 + 6(\text{SO}^3) = 6(\text{ZnO} + \text{SO}^3) + \text{H}^6\text{O}^3 + \text{As}^2\text{H}^6$.

Einwirkung des Phosphors.

Er verbindet sich mit dem Arsenik zu einem Phosphat, welches aber uns hier kein Interesse abgewinnt.

Einwirkung des Jod.

Das Arsenikjodid erhält man, wenn das Metall mit einem Ueberschuss von Jod erhitzt wird. Es hat eine tief rothe Farbe und ist sehr flüchtig. Nach genauen Analysen besteht es aus 10 Theilen Arsenik und 5 Theilen Jod. Dieses Präparat ist von Aerzten gegen Lepra und Brustkrebs empfohlen worden.

Einwirkung des Chlors.

Wenn man fein gepulvertes Arsenik in ein Chlor enthaltendes Gefäss schüttet, so findet eine augenblickliche Verbrennung mit Entwicklung dicker weisser Dämpfe von Arsenikchlorid statt, welche, wenn sie sich verdichten, ein zerfliessendes Gemenge bilden. Auf ähnliche Weise kann man eine Verbindung des Brom's mit dem Arsenik erhalten, die indess wenig studirt worden ist, und desshalb nur beiläufig erwähnt wird.

Einwirkung des Schwefels.

Es giebt drei bestimmte Verbindungen des Schwefels mit dem Arsenik; es sind zwar von Berzelius noch zwei andre angeführt worden; da sie indess nicht allgemein angenommen werden, so werde ich nur von den drei ersten sprechen.

Die erste derselben, allgemein unter dem Namen Realgar bekannt, ist ein Protosulphuret des Arseniks, daher Arsen-sulphür genannt. Sie besteht aus 100 Theilen Metall und 42. 85 Theil Schwefelen (oder $70,03 \text{ As} + 29,97 \text{ S.}$)

Die erste Verbindung des Schwefels mit dem Arsenik wird gewöhnlich Operment oder Aurum pigmentum genannt. Sie ist ein Sesqui-sulphuret oder Arsensulphid, aus 100 Theilen Metall und 64. 27 Theilen Schwefel bestehend (oder $60,90 \text{ As} + 39,10 \text{ S.}$) In ihrer Zusammensetzung entspricht sie der arsenigen Säure, und kann mit $\text{As}^2 \text{S}^3$ bezeichnet werden, während das erste Sulphuret, welches eine Proportion Schwefel weniger enthält, durch $\text{As}^2 \text{S}^2$ dargestellt wird.

Das dritte Sulphuret ähnelt in seiner Farbe dem Operment, und ist unter dem Namen Persulphuret des Arseniks oder Arsenpersulphid bekannt. Es besteht aus 100 Theilen Metall und

106. 91 Theilen Schwefel (oder 48.31 As + 51.69 S.) Es entspricht in seiner Zusammensetzung der Arseniksäure, und kann demnach, da Arseniksäure mit As^2O^5 bezeichnet wird, durch As^2S^5 dargestellt werden.

R e a l g a r.

Es kommt rein in China, Japan, Deutschland u. s. w. vor, und zwar gewöhnlich in breiten rothen Massen muschliger Textur; es ist schmelzbar und flüchtig, und wenn es an der Luft erhitzt wird, entwickelt es schwefelige und arsenige Säure. Im reinen Zustande wird dies Protosulphuret, oder Realgar viel in der Malerei benutzt. Es ist nur ein schwaches Gift, denn die Applikation von 40 Gran in eine Schenkelwunde eines Hundes, die acht Zoll lang war, brachte erst nach 6 Tagen den Tod hervor. Seinen geringen deleteren Einfluss beweist noch die Thatsache, dass die Chinesen aus demselben eine Art Becher oder Tasse verfertigen, aus welcher sie Weinessig trinken lassen; dadurch soll derselbe eine purgirende Kraft erlangen, die um so stärker hervortritt, je länger man den Weinessig im Gefässe lässt.

O p e r m e n t o d e r O r p i m e n t.

Im Handel kommt dasselbe in zwei verschiedenen Zuständen vor: natürlich und künstlich. Das erste findet sich in Ungarn, China, Siebenbürgen u. s. w. Es ist gewöhnlich massiv und blättrig, von hoch zitronengelber Farbe. Es besitzt weder Geschmack noch Geruch, ist weniger leicht schmelzbar, als Realgar, doch gleich diesem fähig, wenn es an der Luft erhitzt wird, schwefelige und arsenige Säure zu entwickeln. Eine oder zwei Drachmen in den Magen eines grossen Hundes eingebracht, brachten nach 36—48 Stunden den Tod hervor, wobei sich die Häute der Digestionsorgane mehr oder weniger entzündet zeigten. Daraus dürfen wir schliessen, dass das natürliche Orpiment sehr wenig gefährlich ist in Vergleich mit dem, welches auf künstlichem Wege erhalten wird, und welches ich sogleich beschreiben werde.

Künstliches Orpiment enthält entweder noch Wasser oder nicht. Das erste wird durch Manufakturisten bereitet, indem sie eine Mischung von Schwefel und arseniger Säure zusammenreiben; es ist ein heftiges Gift, was leicht begreiflich wird, wenn wir seine Zusammensetzung berücksichtigen.

Herr Guibourt, welcher diese Substanz genau untersucht hat, lässt sie aus 94 Theilen arseniger Säure und nur 6 Theilen Sesquisulphuret des Arseniks bestehen.

Dies macht die Irrthümer erklärlich, die so viele Autoren in Betreff dieser Substanz begangen haben, so wie die widersprechenden Behauptungen, die man in vielen medizinischen Werken über die giftigen Wirkungen dieser Mischung antrifft. Die Schriftsteller haben sich nämlich des natürlichen und künstlichen Orpiments bedient, ohne auf ihre verschiedene Zusammensetzung Rücksicht zu nehmen. Ja, es ist gewiss, dass wenn man einem Individuum eine halbe Drachme des natürlichen Orpiments, und einem andern die gleiche Quantität des künstlichen beibringt, die Wirkungen ganz verschieden sein würden; denn während das letztere an der Wirkung von nicht weniger als 28 Gran arsenige Säure leiden wird, wird das erstere wahrscheinlicher Weise sehr bald nach der Einführung des Mittels in die Digestionsorgane den grösseren Theil des reinen Sesqui-sulphurets ausleeren. Ohne Zweifel wird eine bedeutende Störung im Organismus entstehen, die aber doch keineswegs mit der Einwirkung von 28 Gran arseniger Säure verglichen werden kann.

Das Hydrat vom Sesqui-sulphuret des Arseniks erhält man durch Zersetzung einer Solution arseniger Säure mittelst Schwefelwasserstoffgas. Sobald dies Gas mit der farblosen Auflösung in Berührung kommt, wird diese sogleich gelb; um indess das Sesqui-sulphuret in der Gestalt eines Praecipitats zu gewinnen, muss man irgend eine Säure hinzusetzen. Dann mag man den Niederschlag sammeln, auswaschen und trocknen. Gut bereitet enthält dieses Orpiment keine arsenige Säure, es ist mithin weniger wirksam, als das künstliche ohne Wassergehalt, aber eingreifender, als das natürliche, weil es feiner vertheilt ist.

Betrachten wir nun die Theorie jener Zersetzung, so finden wir, dass diese Verbindungen sich auf doppelte Weise kombiniren: der Sauerstoff der arsenigen Säure verbindet sich mit dem Wasserstoff des Hydrothiongases zu Wasser, während der sich ausscheidende Schwefel mit dem Arsenikmetall das Sesqui-sulphuret vom Arsenik bildet, welches sich wieder mit einer bestimmten Quantität Wasser zum Hydrat verbindet. Drei Proportionen Schwefelwasserstoff sind erforderlich, um eine Proportion

arseniger Säure zu zersetzen, indem der gesammte Wasserstoff des Hydrothiongases gerade hinreicht, um mit den drei Proportionen Sauerstoff der arsenigen Säure Wasser zu bilden.

$$\text{As}^2\text{O}^3 + 3(\text{SH}^2) = \text{As}^2\text{S}^3 + 3(\text{H}^2\text{O}).$$

Aus dem, was ich eben in Bezug auf die giftigen Wirkungen jener Präparate gesagt habe, können wir mit Sicherheit folgern, dass sie, gehörig bereitet, nicht sehr eingreifend sind; aber mehr oder weniger deleter werden je nach der Quantität der Arseniksauerstoffverbindung, die sie enthalten. —

Bevor wir zum Persulphuret übergehen, bleiben uns noch einige Worte über das Sesqui-sulphuret-Hydrat zu sagen. Das reine Sesqui-sulphuret des Arseniks ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Ammoniakflüssigkeit mit einer farblosen Auflösung; setzt man irgend eine Säure hinzu, so erscheint sofort der gelbe Niederschlag, der gesammelt, ausgewaschen und getrocknet Arsenikmetall giebt, wenn man ihn der Einwirkung von Kohlen, kohlensaurem Kali und der Hitze aussetzt. Diese Operation muss mit grosser Vorsicht unternommen werden; die drei Substanzen, wohl getrocknet bringe man in eine enge Röhre, die an einem Ende geschlossen, am andern zu einer schmalen Oeffnung ausgezogen ist. Man setze dann das Gemenge in der Röhre der Flamme einer Spirituslampe aus, und der Arsenikdampf wird sich in dem dünneren Theile der Röhre verdichten.

Die Theorie dieses Prozesses ist folgende: Die Holzkohle verbindet sich ihrer innigen Verwandtschaft halber mit dem Sauerstoff des Kali zu Kohlenoxydgas, welches zusammen mit der Kohlensäure des kohlensauren Kalis entweicht; das so ausgeschiedene Kalium verbindet sich mit dem Schwefel des Sesqui-sulphuret vom Arsenik, und das frei werdende Arsenikmetall verflüchtigt und verdichtet sich in dem Ende der Röhre, welches vermöge seiner engen Mündung leicht kleine Quantitäten des Metalls auffängt.

Ich muss nochmals anführen, dass diese Operation die grösste Vorsicht und Sorgfalt, oder was noch mehr werth ist, eine gewisse Erfahrung voraussetzt; zuweilen nämlich explodirt die Röhre, wie es den Chemikern von Brives, während des Prozesses von Tulle, begegnete. Diese Herren nämlich hatten eine Latwerge*)

*) Eine schleimige Mischung von Milch, Zucker, Gummi, Traganth und

dem Einflusse eines Stroms von Schwefelwasserstoffgas ausgesetzt, und erhielten einen gelben, in Wasser unlöslichen, in Ammoniakflüssigkeit löslichen Niederschlag, der, als er mit Kohlen und kohlensaurem Kali erhitzt wurde, metallisches Arsenik ausschied. Sie verfahren sodann auf ähnliche Weise mit einer Abkochung des Magens, und erhielten dasselbe Resultat. Unglücklicherweise aber wurde dies letztere Experiment nicht mit der nöthigen Sorgfalt geleitet. Die Röhre, der Flamme einer Spirituslampe ausgesetzt, explodirte, und ungeachtet des Verlustes der Contenta, schlossen sie doch daraus auf das Vorhandensein von Arsenik.

Dass sie diesen Schluss zogen, kann ich freilich nicht tadeln; denn ich kann aus Erfahrung versichern, dass man im Magen gewisser Personen eine ziemlich unbekannte Substanz antrifft, die die Eigenthümlichkeit besitzt, wenn sie der Einwirkung von Schwefelwasserstoff ausgesetzt wird, einen gelben Niederschlag zu bilden, der in Wasser unlöslich ist, sobald man aber Ammoniak hinzusetzt, eine farblose Lösung bildet. Solche Fälle kommen freilich selten vor; da ich indess die Gelegenheit hatte, einen zu beobachten, und mir eine ähnliche Beobachtung des Herrn Chevalier bekannt ist, so zögerte ich nicht einen Augenblick, eine Meinung auszusprechen, welche der Entscheidung jener Herren zuwiderlief. Als daher Herr Paillet, der Anwalt der Mad. Laffarge mich befragte, ob man in dem oben beschriebenen Falle, wo kein metallisches Arsenik aus dem Magen gewonnen worden war, die stattgehabte Anwendung des Arsens annehmen könnte, antwortete ich ihm sogleich mit der Erzählung der Fakta, und hielt die erhaltenen Resultate nicht für genügend, um einen solchen Schluss ziehen zu können.

Und jetzt, meine Herren, will ich meine Bemerkungen über das Sesqui-sulphuret des Arsens schliessen, indem ich Sie darauf aufmerksam mache, wie leicht es ist, das wasserfreie künstliche Präparat von dem natürlichen, und diese beiden von dem Hydrat zu unterscheiden.

Erstens wissen wir durch die Untersuchungen des Herrn Guibourt, dass das künstliche wasserfreie Orpiment 94 P. C.

Orangenblüthenwasser, mit der verdächtigen Flüssigkeit zusammen-
gerührt.

arseniger Säure enthält; und da diese Säure bekanntlich in Wasser löslich ist, so würden wir natürlich das Sulphuret mit destillirtem Wasser kochen und das Dekokt filtriren. So erhält man eine farblose Solution, die man durch Schwefelwasserstoff, Ammoniak u. s. w. prüfen kann; oder man kann die Auflösung der Einwirkung des Marsh'schen Apparats unterwerfen.

Das Hydrat, dessen Darstellung ich oben beschrieben habe, kann von dem wasserfreien Sulphuret durch seinen Wassergehalt und die Abwesenheit der arsenigen Säure unterschieden werden.

Keine Schwefelverbindung des Arseniks kann, wenn sie in den Marsh'schen Apparat gebracht wird, das Metall ausscheiden; diese Eigenthümlichkeit kommt nur seinen Sauerstoffverbindungen zu. Wollte man demnach eine äusserst geringe Menge von Sulphuret prüfen, und wäre es nur der 20ste Theil eines Grans, so würde diese Quantität mit den gewöhnlichen Reagentien, Schwefelwasserstoff, Pottasche u. s. w. sehr schwer zu entdecken sein. Besser ist es in diesem Falle, es der Einwirkung der Salpetersäure, unterstützt durch eine mässige Wärme, zu unterwerfen. Diese Säure wird durch ihre Zersetzung eine genügende Menge Oxygen liefern, um Schwefel und Arsenik in Schwefelsäure und Arseniksäure umzuwandeln. Zugleich erzeugt sich Stickstoffoxyd, welches, sobald es mit der Atmosphäre in Berührung kommt, rothbraune Dämpfe bildet. Ist nun dieser Prozess vorüber, was man aus dem Mangel der rothen Dämpfe gewahr wird, so wird die Mischung der Schwefel- und Arseniksäure mit destillirtem Wasser diluirt und dann in den Marsh'schen Apparat gebracht. Diese kleine Quantität Arseniksulphuret wird, wenn sie durch die Salpetersäure gehörig zersetzt wird, eine hinreichende Menge Arsenikmetall liefern, um fast die ganze Oberfläche einer gewöhnlichen Porzellanplatte zu bedecken.

Die dritte Verbindung des Schwefels mit dem Arsenik entspricht der Arseniksäure und ist ausser Gebrauch. Sie findet sich nie in der Natur, kann aber erhalten werden, wenn man einen Strom von Schwefelwasserstoffgas durch eine heisse Solution von Arseniksäure leitet; es bildet sich dann ein Niederschlag, der, gewaschen und getrocknet, eine blassgelbe Farbe zeigt, sehr leicht schmilzt, in Alkalien löslich ist, und erhitzt sich leicht verflüchtigt. Es wird wie gesagt mit As^2S^5 ; Arseniksäure mit As^2O^5 bezeichnet.

Einwirkung des Wassers auf Arsenikmetall.

Es ist nöthig, meine Herren, dass ich Ihre Aufmerksamkeit wieder auf das lenke, was ich zuvor in Bezug auf die Klasse der Metalle, die wir hier studiren, gesagt habe, dass nämlich zwei von diesen das Wasser auf dem gewöhnlichen Wege nicht zersetzen. Diese beiden Metalle sind Arsenik und Tellur, die das Wasser bei einer Temperatur von 100° Cent. (212° Fah.) zersetzen. Die Einwirkung unterscheidet sich jedoch wesentlich von der der andern Metalle derselben Klasse. Arsenik und Tellur verbinden sich mit den beiden Elementen des Wassers zugleich zu einem Oxyd und Hydrid — woraus hervorgeht, dass, wenn metallisches Arsenik längere Zeit mit kochendem Wasser in Kontakt bleibt, zu gleicher Zeit arsenige Säure und ein Festes Arsenikhydrit gebildet wird.

Wir haben nun die längere Einwirkung des kalten Wassers auf Arsenik zu untersuchen, welches den Anfang meiner nächsten Vorlesung bilden soll.

Zweite Vorlesung.

Meine Herrn!

So eben habe ich einen Brief empfangen, in welchem ich befragt werde, warum sich, wenn man Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung von arseniger Säure leitet, kein Niederschlag bilde; und ob das Sulphuret, welches eine gelbe Färbung hervorbringt, als löslich betrachtet werden könne? Es liegt mir also ob, zu erklären, wie die Säuren, welche man anwendet, auf die sofortige Entstehung des Niederschlags hinwirken.*)

Meine Antwort auf jene Fragen ist die, dass ich es nicht für passend erachtete, in meiner ersten Vorlesung in diese Details

*) Herr Orfila pflegt, ehe er seine Vorlesungen beginnt, Briefe zu beantworten, die ihm von seinen Zuhörern, die ihn nicht völlig verstanden haben, zugeschickt werden.

einzugethn, was ich mir für die gegenwärtige aufsparte, wenn ich über die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases auf die arsenige- und Arseniksäure sprechen werde.

Ich schloss meine erste Vorlesung mit einigen Bemerkungen über die Wirkung des Wassers auf das metallische Arsenik; und namentlich war uns die merkwürdige Zersetzung auffallend, die bei 100° Cent. (212° Fah.) vor sich geht.

Wir haben nun die Wirkung des kalten Wassers unter den gewöhnlichen Umständen zu studiren. Wenn auch in diesem Falle keine Zersetzung eintritt, so bildet sich doch sehr bald arsenige Säure als Solution auf Kosten des im Wasser enthaltenen Sauerstoffs. *) Auf diese Weise bereiten wir in der Regel Fliegengift.

Wirkung der Säuren auf das Arsenikmetall.

Durch die Einwirkung der Schwefelsäure wandelt sich das metallische Arsenik in arsenige Säure um, während zugleich schwefelige Säure in Dampfgestalt entweicht.

Von der grössten Wichtigkeit ist die Wirkung der Salpetersäure, die wir desshalb aufmerksamer prüfen wollen. Wenn man eine kleine Menge Arsenik in eine Glasröhre einbringt, deren eines Ende versiegelt ist, und auf dieses Arsenik Salpetersäure giesst, so tritt bei Einwirkung der Hitze eine heftige Reaktion ein, es entwickelt sich Stickstoffoxyd, und eine Mischung von arseniger- mit Arseniksäure bleibt zurück. Löst man dies Residuum in destillirtem Wasser auf, und leitet in diese Solution Schwefelwasserstoffgas, so bildet sich ein gelbes Arsenkisolphuret.

Einwirkung der Salzsäure.

Wird diese Säure mit metallischem Arsenik erhitzt, so bildet sich unter Entwicklung von Arsenikwasserstoffgas ein Arsenik-

*) Da die atmosphärische Luft eine Mengung, aber keine Kombination von 21 Theilen Sauerstoff und 97 Theilen Stickstoff ist, so löst sie sich in Wasser je nach dem Grade der Löslichkeit eines jeden der beiden Gase; folglich enthält die in Wasser aufgelöste atmosphärische Luft eine grössere Proportion Sauerstoff, als sich in der Luft befindet, denn 100 Theile Wasser absorbiren 3.7 Theile Sauerstoff, und nur 1.56 Theile Stickstoff, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur.

Herr Dalton behauptet, dass 100 Kubikzoll Brunnenwasser etwa 2 Zoll Luft, die aus 38 prC. Oxygen und 62 Azot besteht, gewähren.

chlorid. Die Säure nämlich zersetzt sich; ihr Hydrogen verbindet sich mit einem Theile Arsenik zu Arsenikwasserstoff, während das Chlor sich mit einem andern zu Arsenikchlorid verbindet. —

Meine Herrn! Ich werde nun Alles, was über das Arsenikmetall an sich zu sagen ist, damit schliessen, dass ich über seine Anwendung und über die Methoden seiner Darstellung spreche.

Arsenik verbindet sich mit andern Metallen zu bald schmelzbareren, bald brüchigeren Kombinationen, die immer weisser sind, als das Metall, mit dem es eine Verbindung eingegangen ist.

Seine einzige Anwendung findet sich in der Manufaktur der Teleskopspiegel, wozu man eine Kombination von Platina und Kupfer benutzt. Auch braucht man es, wie bereits oben erwähnt ist, zur Bereitung des Fliegengiftes.

Um Arsenikmetall in grossen Quantitäten zu erhalten, ist es gebräuchlich das Kobalterz zu erhitzen, welches stets eine grosse Menge Arsenik enthält. Dies Metall verflüchtigt sich vermöge seiner ausserordentlichen Neigung dazu, theils im metallischen Zustande, theils als arsenige Säure. So erhält man diese beiden Substanzen durch eine Operation. — Wir sind nun zu einigen Kombinationen des Oxygens mit dem Arsenik gekommen, deren es in der That nur zwei giebt; da aber Berzelius noch ein drittes angiebt, so wollen wir auch von diesem sprechen.

II. *Protoxyd, oder schwarzes Arsenikoxyd.*

Es ist von schwarzer Farbe, und besteht, nach Berzelius, aus 100 Theilen Metall und 8 Theilen Oxygen. Da es ganz das Ansehn irgend eines andern metallischen Pulvers hat, so fragt es sich, durch welche Mittel man es unterscheiden kann? Erstens durch den eigenthümlichen Geruch, den es von sich giebt, wenn man es auf glühende Kohlen legt; zweitens dadurch, dass, wenn man es mit destillirtem Wasser kocht und die Abkochung filtrirt, man eine farblose Auflösung erhält, die beim Zusatze einiger Tropfen Säure (z. B. Salzsäure) und Einwirkung von Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag giebt, der aus Arsenik-Sesqui-sulphuret besteht; und dieser gelbe Niederschlag

scheidet, wenn man ihn mit Kohlen und kohlensaurem Kali erhitzt, metallisches Arsenik ab.

Auch wird die filtrirte Abkochung, wenn man sie dem Marsh'schen Apparat unterwirft, Arsenikflecke hervorbringen.

Die beiden andern Sauerstoffverbindungen des Arseniks sind die arsenige Säure und die Arseniksäure. Der Sauerstoff in diesen beiden Säuren verhält sich wie 3 : 5; oder 100 Theile Metall mit 0.32 Oxygen*) bilden arsenige Säure, die mit As^2O^3 bezeichnet wird; und 100 Theile Metall mit 0.53 Sauerstoff**) die Arseniksäure, deren Formel As^2O^5 ist.

III. *Arsenige Säure.* (Weisser Arsenik, Giftmehl, Hüttenrauch.)

Sie findet sich in der Natur in Hessen und Böhmen, doch nur in sehr geringer Menge: die böhmische wird sogar zuweilen in transparenten Krystallen angetroffen. Da sie natürlich nur sehr selten vorkommt, so finden wir im Handel die künstliche, allgemein unter dem Namen Rattengift, Arsenik, weisser Arsenik, und weisses Arsenikoxyd bekannt.***)

Physikalische Eigenschaften.

Die arsenige Säure findet sich in der Regel in weissen, undurchsichtigen Massen, zuweilen verglast, mit einer leichten gelblichen Färbung, die von einer kleinen Menge Arseniksulphuret herrührt; sie hat keinen Geruch und besitzt nur einen schwer zu beschreibenden Geschmack. Wenn man sie in den Mund bringt, hat man zuerst keine unangenehme Empfindung; nach kurzer Zeit aber fühlt man eine eigenthümliche ekelerregende Süßigkeit, welcher ein kratzendes Gefühl, Salivation und Zusammenschnürung des Schlundes folgt.

Es ist von der höchsten Wichtigkeit, meine Herrn, dass Sie Sich diese verschiedenen durch die arsenige Säure verursachten Empfindungen wohl einprägen. Das Publikum glaubt ge-

*) Oder 75,81 As + 24,19 O.

**) Oder 65,28 As + 34,72 O.

***) „Mort aux rats“. So nennen aber die Franzosen auch die gepulverte Nux vomica.

wöhnlich mit Rücksicht auf die giftige Eigenschaft, sie müsse einen sehr widrigen und kaustischen Geschmack besitzen. Das specifische Gewicht der arsenigen Säure schwankt je nach ihrem physikalischen Zustande; undurchsichtig ist sie 3.6950; durchsichtig 3.7836. Dies sind die von Guibourt angeführten Zahlen.

IV. *Arseniksäure.*

Sie findet sich nie in der Natur vor; gleich der arsenigen Säure ist sie eine feste, weisse Substanz, unterscheidet sich aber von jener durch ihre grosse Zerfliesslichkeit und auch dadurch, dass sie nie transparent noch in krystallinischem Zustande erscheint. Ihr specifisches Gewicht ist 3.391. Arseniksäure röthet augenblicklich die Lakmustinktur, während in vielen Fällen die arsenige Säure, selbst in grossen Quantitäten, keine merkliche Wirkung hervorbringt. Diese Thatsache ist sehr bemerkenswerth; denn sie zeigt, wie wenig Vertrauen man auf die Lakmustinktur als Prüfstein der arsenigen Säure setzen kann. Nichtsdestoweniger hat man, wie sie in einigen älteren Werken finden werden, früher einiges Gewicht auf dieselbe gelegt.

Arseniksäure verflüchtigt sich durch Hitze nicht, zersetzt sich aber, wenn sie bis zur Rothglühhitze erhitzt wird, in Sauerstoff und arsenige Säure, welche beide entweichen. Dagegen verflüchtigt sich die arsenige Säure leicht, wenn man sie auf eine heisse Eisenplatte wirft. In diesem Falle verbreitet sich kein Knoblauchgeruch, was nur den Dämpfen des metallischen Arseniks, aber nicht denen der arsenigen Säure zukommt. *) Um das Vorhandensein des Arseniks aus diesem Anzeichen zu erkennen, ist es nöthig, die arsenige Säure auf glühende Kohlen zu werfen, wobei sich Kohlensäure und Arsenikdämpfe entwickeln. Das frei werdende und sich verflüchtigende Metall hat jenen eigenthümlichen Geruch (Knoblauchgeruch), den man immer

*) Der bei diesem Prozess sich entwickelnde Knoblauchgeruch gehört weder dem Dampfe der arsenigen Säure, noch dem des metallischen Arseniks an; er ist in der That nur ein Effekt der Wirkung des Oxygens auf das Metall, hört folglich auf, sobald die Oxydation des metallischen Dampfes vollendet ist.

Auf dieselbe Weise lässt sich die Produktion verschiedener Gerüche, die gewisse Oele von sich geben, erklären u. s. w. —

unter die besten Kennzeichen des Arseniks rechnete, der aber jetzt, wo man dieselbe Eigenschaft an andern Substanzen wahrgenommen hat, nur noch von geringer Bedeutung ist.

Dieser Theorie gemäss muss Arseniksäure unter denselben Umständen auch dieselben Resultate geben; und so ist es auch, nur mit dem Unterschiede, dass, um Arseniksäure mittelst glühender Kohlen in metallisches Arsenik umzuändern, eine längere Zeit erforderlich ist, da nämlich die Kohlen zuerst sie in Sauerstoff und arsenige Säure zersetzen, und erst dann die weitere Zersetzung der arsenigen Säure in Arsenikmetall und Entwicklung von Kohlensäure vor sich geht.

Wollen Sie Sich noch vollkommener überzeugen, so brauchen sie nur arsenige Säure auf glühenden Kohlen zu verbrennen. Es wird kein Geruch bemerkt werden, wenn man sich in einiger Entfernung hält, da in diesem Falle der metallische Dampf sich bereits wieder oxydirt, ehe er mit dem Geruchsorgan in Berührung kommt.

Es giebt noch einige andere Substanzen, die, wenn sie verbrannt werden, einen dem Arsenikdampfe ähnlichen Geruch hervorbringen; wir müssen deshalb sehr vorsichtig sein, nicht durch diese Erscheinung allein auf Arsenik zu schliessen. Dennoch ist sie nicht ohne Werth: in Fällen von Analysen kann sie dazu dienen, unsern Verdacht auf das Vorhandensein von Arsenik zu erwecken. Obwohl ich die eben erwähnte Eigenthümlichkeit auch einigen andern Substanzen zugesprochen habe, dürfen wir doch nicht mit Herrn Raspail das phosphorsaure Ammoniak zu diesen rechnen. Die Behauptung dieses Mannes in Bezug auf den Geruch dieser Verbindung ist ohne Zweifel ein grosser Irrthum; nichts kann leichter vorzusagen sein, als die Wirkung der Wärme in einem solchen Falle: das Salz zersetzt sich mit einer Entwicklung von Ammoniak, und die zurückbleibende Phosphorsäure verlöscht sofort die glühenden Kohlen, mit denen sie in Berührung ist. Wahrscheinlich vermuthete Herr Raspail eine Zersetzung der Phosphorsäure, wo dann der flüchtige Phosphor einen knoblauchartigen Geruch hervorbringen würde. Die Erfahrung hat indess das Gegentheil bewiesen.

Man hat noch eine Methode vorgeschlagen, das Arsenik zu entdecken; sie besteht darin, dass man den verdächtigen Stoff auf rothglühende Kohlen schüttet, und in den sich entwickelnden

Dampf einen Streifen Kupfer hineinhält. Einige Autoren waren der Meinung, dass, wenn Arsenik vorhanden sei, das Kupfer sich schwärze; andre hingegen sagen, es werde weiss; und so schwanken wir denn zwischen Schwarz und Weiss. Was mich betrifft, so halte ich beides für richtig und glaube, dass die verschiedenen Resultate bloss von der Entfernung des Kupfers von den Kohlen abhängen. Ist diese nur gering, so bekommen wir ein schwarzes Depositum von Arsenik, ist sie grösser, ein weisses; in diesem zweiten Falle verbindet sich der Metaldampf mit dem Oxygen der Luft zu arseniger Säure, bevor er noch das Kupfer erreicht.

Wirkung der atmosphärischen Luft auf arsenige Säure
und Arseniksäure.

Diese allein genügt schon, um arsenige Säure von Arseniksäure zu unterscheiden; diese letztere Substanz nämlich ist, wie schon gesagt, zerfliesslich. Arsenige Säure, der Luft ausgesetzt, verändert sich nicht, ausgenommen in dem Falle, wo sie transparent ist und an der Luft undurchsichtig wird. Diese Transformation ist noch nicht gehörig gewürdigt worden; ein deutscher Chemiker hat sie der Absorption einer gewissen Quantität Wasser zugeschrieben; doch dagegen lässt sich das unveränderte Gewicht nach jener Umwandlung anführen. Wöhler sieht darin eine Umänderung der molekulären Zusammensetzung. Sei es nun, wie es wolle, so ist doch gewiss, dass arsenige Säure frei von atmosphärischer Luft ihre Durchsichtigkeit bewahrt, und auf diese Thatsache gestützt, konnte ich über einen forensischen Fall einiges Licht verbreiten. Einer der Richter zeigte mir ein Stück arsenige Säure, und wünschte zu wissen, ob ich aus dem Aeussern desselben bestimmen könnte, dass es vier Monate lang in einer Tasche gelegen habe. Ich gestehe, dass ich etwas verlegen war, auf diese Frage zu antworten, denn die Laien glauben in der Regel, ein Chemiker müsse jede Frage beantworten können. Dennoch zerbrach ich, nach einer genauen äussern Untersuchung, das Stück und fand sein Inneres vollkommen durchsichtig. Dies war genügend, um mit Gewissheit sagen zu können, dass, wenn ich auch nicht behaupten könnte, dass es vier Monate in einer Tasche gelegen habe, ich doch davon überzeugt wäre, es sei an einer gegen Licht und atmosphärische Luft geschützten Stelle sorgfältig aufbewahrt worden.

Wirkung der Pflanzenkohle und des kohlensauren Kali
auf arsenige- und Arseniksäure.

Auch diese Wirkung, meine Herrn, ist von hoher Wichtigkeit; wir sind durch sie im Stande, metallisches Arsenik darzustellen; und ich kann nicht oft genug wiederholen, dass in Fällen von Arsenikvergiftung wir nicht eher zu einem positiven Schlusse gelangen können, als bis wir das Gift im metallischen Zustande erhalten haben.

Wird eine der beiden Säuren der Einwirkung der Kohlen und der Pottasche ausgesetzt, so lagert sich Arsenikmetall an dem feinen Ende der Röhre ab, wie wir bereits oben bei Gelegenheit der Schwefelverbindungen auseinander gesetzt haben. Die Pottasche wird in diesem Falle nur hinzugesetzt, um die Säure zu sättigen, indem man so ihr Entweichen, was so leicht eintritt, hindert. Ich spreche hier von der arsenigen Säure, weil die Arseniksäure fix ist. Dessen ungeachtet ist es sicherer, sich, um auf die Arseniksäure zu wirken, der Pottasche zu bedienen, weil sonst leicht Hitze genug entwickelt wird, um sie in Sauerstoff und arsenige Säure zu zerlegen. Ich erwähnte zuvor, dass Herr Raspail behauptete, Antimon könne unter denselben Verhältnissen wie Arsenik auch ähnliche Resultate hervorbringen: hier haben wir einen Beweiss des Gegentheils. Diese Röhre enthält eine Mischung von antimoniger Säure, kohlensaurem Kali und Kohlen: sie wird jetzt stark erhitzt, und wie Sie sehen werden, wird sich nicht ein Atom Metall verflüchtigen; eher könnten Sie die Röhre schmelzen, als dies Resultat hervorbringen.

Diese Verflüchtigung des Arseniks könnte mich dazu führen, von dem Marsh'schen Apparate zu sprechen; da ich Ihnen aber eine vollständige Geschichte dieses Instruments zu geben denke, so will ich dies für eine spätere Vorlesung aufsparen, und für jetzt nur von seinen Wirkungen reden.

Wir hören Tag für Tag von gewissen Seiten her behaupten, dass Flecke gar nichts zu bedeuten hätten; ich für mein Theil muss bekennen, dass ich ganz verschiedener Meinung bin, und glaube, dass Jeder von der Wichtigkeit der Flecken überzeugt sein muss, der bedenkt, dass ein einziger Tropfen einer saturirten Auflösung, die nur $\frac{1}{100}$ Gran trockner arseniger Säure enthält, im Stande ist, mittelst jenes Apparats Flecke in

genügender Menge zu erzeugen, um eine gewöhnliche Porzellanplatte zu bedecken; und ich versichre, dass schon drei von den grössten hinreichen, die Gegenwart von metallischem Arsenik zu beweisen. Dieser Gegenstand wird indess unsre Aufmerksamkeit später fesseln. Jetzt wollen wir die Einwirkung des Wassers auf die Säuren des Arseniks untersuchen.

Die Arseniksäure ist so leicht löslich, dass 1 Theil kaltes Wasser ebensoviel von derselben aufzulösen vermag: dagegen ist arsenige Säure nicht so leicht löslich. Nach Herrn Guibourt lösen 103 Theile reinen Wassers bei 15° Cent. (59° Fah.) nur 1 Theil der transparenten Säure auf, während, um eine gleiche Quantität der undurchsichtigen Säure aufzulösen, nur 80 Theile Wasser erfordert werden: 9.33 Theile kochenden Wassers sind nöthig, um 1 Theil der durchsichtigen, und nur 7.72, um dieselbe Menge der undurchsichtigen Säure zu lösen. Ich brauche wohl nicht hinzuzufügen, dass die kochende saturirte Solution beim Erkalten eine Masse von arseniger Säure ablagert. Auf diesem Wege bereiten wir das, was wir eine saturirte Solution nennen, von der ein Tropfen im Marsh'schen Apparate genügt, um Flecke nach einer halben Stunde zu erzeugen.

Wirkung des Kalkwassers auf arsenige Säure und Arseniksäure.

Die oben erwähnten Auflösungen der arsenigen Säure sind farblos und durchsichtig; beim Zusatz von Kalkwasser bildet sich ein weisser Niederschlag, den man durch eine grössere Menge der erwähnten Auflösung wieder lösen kann. Einige Autoren haben behauptet, der so erhaltene Niederschlag sei schwarz. Arseniksäure bildet, ebenso wie viele andere Substanzen unter denselben Umständen, auch ein weisses Präcipitat, wesshalb man auch dies nicht als einen Beweis für das Vorhandensein von Arsenik ansehen darf.

Wirkung des ammoniakalischen Schwefelkupfers auf dieselbe.

Wenn man zu einer Auflösung der arsenigen Säure dies Präparat hinzusetzt, so bildet sich ein reichlicher Niederschlag von Arsenikkupfer (Scheele's Grün), und eine Verbindung von Schwefel und Ammoniak bleibt in der Auflösung zurück.

Behandelt man aber die Arseniksäure auf dieselbe Weise, so erhält man einen lichtblauen Niederschlag von Arseniatkupfer, und Schwefelammonium bleibt wie im ersten Fall aufgelöst zurück. In früheren Zeiten hielt man dies Reagens in forensischen Fällen für sehr wichtig: was mich betrifft, so habe ich zwar oft befriedigende Resultate davon gesehn, indess ist es jetzt, wo wir so viele bessere Mittel haben, um Arsenik zu entdecken, von minderer Bedeutung.

Wirkung des Schwefelwasserstoffs auf dieselbe.

Jetzt ist es Zeit, meine Herrn, den Brief, den ich heute Morgen empfang, zu beantworten.

Sobald man Schwefelwasserstoff auf eine Solution der arsenigen Säure einwirken lässt, nimmt sie sogleich eine gelbe Farbe an, indem sich Arseniksesqui-sulphuret bildet; doch bleibt die Auflösung noch klar.

In diesem Briefe werde ich nun befragt, ob ich glaube, dass sich in der That eine Schwefelverbindung erzeuge, und wenn dies so sei, ob dieselbe als löslich zu betrachten sei? Ich beantworte diese Fragen zusammen.

Das Sesqui-sulphuret entsteht, sobald man den Schwefelwasserstoff zusetzt; und wenn es auch nicht als Niederschlag zu Boden fällt, so ist es doch in Wasser nicht löslich, sondern bleibt in der Auflösung zurück in Folge eines Ueberschusses von Schwefelwassertoff. Um meine Behauptung zu beweisen, erhitze ich die Solution: der Ueberschuss des Gases entweicht, und Sie sehen deutlich, wie der gelbe Niederschlag allmählig zu Boden sinkt.

In demselben Briefe bittet man mich, die Wirkung der Säuren auf die unmittelbare Entstehung des Niederschlags zu erklären. Dies ist noch nicht klar auseinander gesetzt worden. Herr Boutigny d'Evreux hat mit grosser Ausdauer diesen Gegenstand verfolgt, war aber doch nicht im Stande, darüber genügende Auskunft zu geben: so schrieb er jene Wirkung der Elektricität zu, und theilte seine Gedanken Herrn Becquerel mit, der ähnlicher Meinung zu sein schien.

Arseniksäure bildet unter denselben Bedingungen anscheinend kein Persulphuret, bis man die Flüssigkeit erwärmt: erst dann entsteht ein Niederschlag.

Die durch das Schwefelwasserstoffgas erhaltenen Resultate wurden früher in allen gerichtlichen Verhandlungen über Arsenik für die entscheidendsten gehalten. Unser Vertrauen in dieser Hinsicht ist gewiss sehr vermindert worden; doch halten wir sie nicht, wie einige Amtspersonen wollen, für ganz unwichtig, sondern machen im Gegentheil stets von ihnen Gebrauch, ausgenommen in den Fällen, wo Arsenik in so kleinen Quantitäten vorhanden ist, dass man es nicht mit diesen Reagens entdecken kann. So können z. B. zwei Tropfen einer gesättigten Auflösung von arseniger Säure in 20 Unzen Wasser durch Schwefelwasserstoff nicht aufgefunden werden; in diesem Falle nehmen wir unsre Zuflucht zum Marsh'schen Apparat, der charakteristische Flecke in grosser Menge hervorbringen wird.

Anwendung der arsenigen Säure und Arseniksäure.

Die arsenige Säure wird in der Kunst vielfach benutzt, namentlich in der Färberei und Malerei; auch brauchen sie die Ackerbauer, um das Korn, ehe es gesäet wird, zu präpariren, so wie die Farbenfabrikanten zur Bereitung des Scheele'schen Grüns.

Dagegen hat die Arseniksäure noch keine Anwendung gefunden; sie findet sich bloss in den chemischen Laboratorien oder in dem Laden des Pharmaceuten. Beide Säuren werden in der Medizin in Salzform benutzt; die Solutio Fowleri, die im Hospital St. Louis täglich verordnet wird, ist eine Auflösung von arsenigsaurem Kali; sie wird gegen Wechselfieber und Hautkrankheiten angewandt. Auch äusserlich wirkt arsenige Säure als Arzneimittel; sie ist ein Hauptbestandtheil des Cosmischen Pulvers, das auch unter dem Namen „Poudre de Rousselot“ bekannt ist: dies Pulver muss mit grosser Umsicht angewandt werden, denn es wird resorbirt, und seine Wirkungen sind sehr schwer zu zügeln.

Wir sind nun mit der Geschichte der arsenigen und Arseniksäure beinahe zu Ende, und es bleibt mir nur noch übrig, die Methode ihrer Darstellung zu erwähnen. Die Bereitung der arsenigen Säure habe ich bereits bei Gelegenheit des Arsenikmetalls besprochen. Um Arseniksäure darzustellen, lösen wir einen Theil arseniger Säure in zwei Theilen Salzsäure auf; dieser Solution setzen wir vier Theile Salpetersäure zu, und dampfen

das Ganze in einem gläsernen Gefässe bis zur Syrupskonsistenz ab: alsdann wird es in eine Platinbüchse gethan, und bis zur Trockniss eingedickt. Zum Gebrauch muss man sie in zugestöpselten Flaschen aufbewahren.

Ich muss bitten, meine Herrn, noch einige Minuten länger zu verziehen: ich wünsche nämlich, Ihnen die Operation der Unterbindung des Oesophagus zu zeigen, und Ihnen darzuthun, wie leicht ein Thier, wenn auch der Oesophagus 24 Stunden hindurch unterbunden bleibt, seine Gesundheit wieder erlangt. Es giebt Viele, die da behaupten, dass diese Operation das Thier weit eher tödte, als das angewandte Gift, und sie desshalb ganz verwerfen. Diese gelehrten Herrn, die so klug reden, sind keine Experimentatoren, sondern bloss — Schreiber. Herr Magendie, dessen Erfahrung in der Physiologie nicht bezweifelt werden kann, hat in einer Abhandlung über den Brechweinstein die Nothwendigkeit dieser Operation nachgewiesen, wenn man die Wirkung dieses Salzes auf den Verdauungskanal studiren will. Doch genug der Worte — gehen wir zur That über, und ich hoffe, Ihnen zu beweisen, dass jede Furcht in dieser Beziehung völlig ungegründet ist.

Ich mache zuerst einen Einschnitt am seitlichen Theile des Halses dieses Hundes (etwa drei Zoll lang); trenne sodann das Zellgewebe mit meinen Fingern, und gebe wohl Acht, den Oesophagus allein zu fassen, den ich, wie Sie Sich überzeugen, unterbinde.

Morgen früh, um 10 Uhr, werde ich die Ligatur entfernen, und dem Thiere dann einige Nahrung reichen. Ich werde es Ihnen dann am Beginne jeder Vorlesung vorstellen. Alle Diejenigen von Ihnen, die Zeit übrig haben, lade ich ein, Morgen früh mir ihre Gegenwart zu schenken.

Dritte Vorlesung.

Sie erlauben mir, meine Herrn, Ihnen am Beginne dieser Vorlesung den Hund vorzustellen, an welchem ich die Unterbindung des Oesophagus vorgenommen habe. Sie bemerken, das

Thier ist ziemlich schwach und fieberhaft, hat aber doch Futter zu sich genommen, und wird in wenigen Tagen ganz wieder hergestellt sein.

Meine Herrn! In meiner letzten Vorlesung habe ich vorzugsweise von der arsenigen- und Arseniksäure gesprochen: ich lehrte Sie die Mittel kennen, wodurch wir sie von einander unterscheiden; ich verweilte besonders bei der Wirkung des Schwefelwasserstoffs, wenn er mit einer Solution derselben in Kontakt tritt, und einige Tropfen Salzsäure hinzugesetzt werden, und zeigte Ihnen, wie man aus der so entstehenden Schwefelverbindung das Metall gewinnen kann. Ich sagte Ihnen, dass dies die einzige Operation war, die man vor 1838 anwandte, Arsenik zu entdecken; seitdem ist aber die gerichtliche Chemie mit einem Apparate bereichert worden, der in Fällen, wo nur sehr geringe Quantitäten Arsenike untersucht werden sollen, bei weitem genauere Resultate giebt. Ich fügte aber hinzu, dass die Ausscheidung des Arseniks aus seiner Schwefelverbindung mittelst Kohlen und kohlensauren Kali's keineswegs in Folge der neueren Methode ganz zu verwerfen sei.

Schliesslich erwähnte ich die Nutzanwendung beider Säuren, und die Gefahr grosse Dosen ihrer Präparate zu verordnen. Der Hauptgegenstand dieser Vorlesung soll nun sein, die verschiedenen Salze der Säuren zu untersuchen, worauf ich dann den gerichtlichen Abschnitt über die arsenige Säure beginnen werde.

Beschreibung der Salze, die durch die Verbindung der arsenigen- und Arseniksäure mit andern Körpern entstehn.

Alle von diesen Säuren gebildeten Salze sind unlöslich, mit Ausnahme derer des Kali, Natron und Ammoniak: wir haben also nur diese drei zu untersuchen, da es (wie schon oft bemerkt worden) zur Prüfung aller unlöslichen Salze nöthig ist, dass sie zuvor löslich gemacht werden.

Lösliche Arsenite (*Salia arsenicosa* oder arsenigsaure Salze) bringen, wenn zu ihren konzentrirten Auflösungen Salzsäure zugesetzt wird, einen reichlichen weissen Niederschlag von arseniger Säure hervor, während die löslichen Arseniate (*Salia arsenicica*, arsensaure Salze) unter denselben Bedingungen keinen Niederschlag geben, weil nämlich die frei gewordene Arseniksäure ausserordentlich löslich leicht ist. Daraus werden

Sie ersehen, wesshalb man concentrirte Auflösungen anwenden muss.

Setzt [man zu einer concentrirten oder verdünnten Arseniklösung eine Solution von Schwefelkupferammoniak, so entsteht ein grüner Niederschlag, bei einer Arseniatlösung ein hellblauer. Die Bildung dieses Niederschlags dient zum Beweise eines der Gesetze Berthollet's, „wenn zwei lösliche Salze, die in ihrer chemischen Zusammensetzung die Elemente eines unlöslichen Salzes enthalten, auf einander einwirken, so entsteht stets ein unlösliches.“ In diesem Falle haben wir zwei Säuren und ein Metalloxyd, die bei ihrer Verbindung zwei unlösliche Salze geben, folglich muss diese Zersetzung eintreten.

Lösliche Arsenite bringen mit salpetersaurem Silber einen gelben Niederschlag hervor; die Arseniate aber einen ziegelrothen.

Wirkung des Schwefelwasserstoffs.

Alle löslichen Salze der arsenigen- oder Arseniksäure geben, wenn sie der Einwirkung der Hydrothionsäure ausgesetzt werden, bemerkenswerthe Resultate.

Eine diluirte Auflösung eines Arsenits wird keine gelbe Farbe bekommen und auch keinen Niederschlag geben, wenn nicht eine genügend starke Säure zugesetzt ist, um sich mit der Salzbase zu verbinden; in diesem Falle zersetzt die frei gewordene arsenige Säure sogleich den Schwefelwasserstoff, indem sich ein gelber Niederschlag von Sesqui-sulphuret erzeugt.

Wenn wir uns anstatt einer diluirten Auflösung einer concentrirten bedienen, so kann der Schwefelwasserstoff auch wohl ohne Zusatz einer starken Säure eine gelbe Färbung hervorbringen. Ein Arseniat unter denselben Bedingungen wird auch einen gelben Niederschlag geben, wenn nämlich die Solution erhitzt wird.

Alle aufgelösten Arsenite und Arseniate werden, in den Marsh'schen Apparat gebracht, Arsenikflecke ebenso gut hervorbringen, als wenn die arsenige- oder Arseniksäure selbst eingeführt wären. Diese Wirkung entsteht durch die Schwefelsäure, die sich mit der Basis des Arseniksalzes verbindet, und so die Säure desselben frei macht.

Ich habe nun alles entwickelt, meine Herrn, was die chemischen Charaktere des Arseniks und seiner Verbindungen betrifft;

es bleibt mir nun übrig, von seinen zerstörenden Wirkungen auf den menschlichen Organismus und von den Verfahrungsweisen in gerichtlichen Fällen zu handeln.

Von allen Arsenikverbindungen besitzt die arsenige Säure die verderblichsten Eigenschaften. Die Leichtigkeit, mit der man sie sich verschaffen kann, und ihre Aehnlichkeit mit weissem Zucker hat oft und wird noch oft Verbrecher verleiten, sie als ein passendes Werkzeug zum Morde zu benutzen.

Wird sie auf irgend ein Gewebe des thierischen Organismus applicirt, so bringt sie durch ihre Wirkung auf die Cirkulationsorgane, das Nervensystem und den Darmkanal, mit Sicherheit den Tod hervor.

Etwa zwei Gran arseniger Säure reichen hin, einen grossen Hund zu vergiften, und die doppelte Menge zerstört das menschliche Leben. Sie wirkt in Solution bei weitem kräftiger als in festem Zustande.

Gerichtlich-medizinische Fragen.

Niemals kann man behaupten, dass der Tod durch arsenige Säure bewirkt worden sei, ehe nicht folgende drei Punkte vollkommen gewürdigt worden sind: —

1. Die gerichtlich-medizinische Untersuchung.
2. Die Symptome, die man in Fällen der Vergiftung mit dieser Säure wahrnimmt.
3. Die pathologische Anatomie, oder der Leichenbefund in Fällen, wo der Tod durch dieses Gift herbeigeführt worden ist.

Erst nach genauer Untersuchung nach allen drei Richtungen hin darf der Experimentator eine bejahende oder verneinende Antwort ertheilen. Wir wollen nun den Weg prüfen, den man in Fällen von Arsenikvergiftung zu verfolgen hat, und zuerst einmal den leichtesten und gewöhnlichsten Fall setzen; es ist dieser: Der Kranke ist todt, und das Gift kann in der ausgeworfenen, oder im Darmkanal zurückgebliebenen Masse gefunden werden. Im zweiten Fall kann keine Spur des Giftes entdeckt werden, und schliesslich werden wir die zahlreichen Einwürfe untersuchen, die man gegen unser neues System der Prüfung erhoben hat. Sind diese erledigt, so haben wir damit unsern Gegenstand d. h. die Vergiftung durch arsenige Säure beendet.

Es wird zuerst nöthig sein, dass man sich vergewissert, ob noch etwas von dem Gifte zurückgeblieben ist, was der Verstorbene nicht verschluckt hat. Ich halte es für überflüssig, die Methode, die arsenige Säure zu erkennen, wenn sie in flüssigem oder festem Zustande aufgefunden werden kann, hier ausführlicher zu besprechen, da Sie noch nicht vergessen haben werden, was ich bereits darüber mitgetheilt habe. Ich setze nun voraus, das Gift sei ganz verschluckt worden, der Patient mag gebrochen haben oder nicht. Im ersten Falle muss man die ausgebrochene Masse sorgfältig sammeln und bei Seite stellen: dann untersuche man das Innere des Körpers auf folgende Weise: Nach der Eröffnung unterbinde man sorgsam sowohl den Mastdarm, als auch den oberen Theil des Magens, etwas über der Kardia. Alsdann nehme man den Verdauungskanal aus dem Körper heraus und öffne ihn in seiner ganzen Länge. War die arsenige Säure in Pulverform angewendet worden, so findet man wahrscheinlich etwas von derselben in den Häuten des Magens oder Darms; selbst in Fällen, wo wiederholtes Erbrechen eingetreten war, können oft kleine Körner arseniger Säure, die in den Falten des Magens oder Darmkanals verborgen sind, aufgefunden werden.

Was könnte in einem solchen Falle leichter sein, als diese kleinen Körner mit der Spitze des Skalpells herauszunehmen, und sie der chemischen Analyse zu unterwerfen? Doch mögen Sie Sich hüten, meine Herrn, nicht zu viel auf das Vorhandensein kleiner weisser Körner zu geben; erinnern Sie Sich gefälligst an das, was ich bereits über die harten weissen Körner einer fettigen Materie, die von Herrn Chevalier und von mir beobachtet worden sind, gesagt habe, die nicht allein in ihrem Aeussern der arsenigen Säure ganz ähnlich ist, sondern auch die Eigenschaft besitzt, ein gelbes Präcipitat zu bilden, sobald man sie mit Schwefelwasserstoff in Berührung bringt: und wenn dieser gelbe Niederschlag in Ammoniak aufgelöst wird, so bildet er wieder eine farblose Solution.

Indess kennen Sie diesen Gegenstand hinlänglich, um eine fernere Betrachtung unnöthig zu machen. Wir wollen deshalb sofort zur Untersuchung des Ausgebrochenen und der Magenkontenta übergehn.

Wenn der Verdauungskanal entleert ist, so muss er mit

destillirtem Wasser rein gewaschen werden; die so erhaltene Flüssigkeit werde dem ausgeworfenen und im Körper enthalten gewesenen Stoffe zugefügt, und das Ganze durch ein Filtrum geseiht, um die festen Theile von den flüssigen zu scheiden, die man beide sorgfältig aufbewahrt. Diese Operation erfordert eine geraume Zeit je nach der Zähigkeit der Flüssigkeit, die eine Quantität Eiweiss und andere thierische Stoffe aufgelöst enthält. Es ist demnach nothwendig, sie erst durch ein Sehtuch zu pressen, und die so erhaltene Flüssigkeit etwa 10—12 Minuten zu kochen, ehe man sie auf das Filtrum giesst, welches, um das Ankleben von öligen oder fetten Stoffen zu verhüten, mit destillirtem Wasser angefeuchtet sein muss. Der auf dem Filtrum bleibende Rückstand muss auch sorgfältig aufbewahrt werden, für den Fall, dass es nöthig werden sollte, ihn der Analyse zu unterwerfen.

Die filtrirte Flüssigkeit wird zwar vollkommen klar, aber mehr oder weniger gefärbt erscheinen. Diese letzte Thatsache allein ist hinreichend, meine Abneigung gegen die Anwendung gewisser Reagentien, wie Kalkwasser, Schwefelkupferammoniak u. a. m. zu rechtfertigen; und wenn ich auch ihren Gebrauch in solchen Fällen früher empfohlen habe, so muss ich dies jetzt widerrufen, da eine reifere Erfahrung mich von ihrer geringen Bedeutung überzeugt hat.

Nimmt man z. B. eine bestimmte Quantität jener gelben Flüssigkeit, und setzt dazu eine Solution von Schwefelkupferammonium, so wird man sogleich eine grüne Farbe bekommen, bloss durch die Mengung der blauen und gelben Flüssigkeit, ohne alle chemische Reaktion. Kann man nun behaupten, die grüne Farbe rühre von der Anwesenheit des Kupferarseniks her? Keineswegs.

Wenn man ferner auf diesem Wege verfährt, so wird eine gewisse Quantität von Flüssigkeit verbraucht, und hat man nun noch ein halbes Dutzend anderer Reagentien, so wird man bald die Hälfte oder gar zwei Dritttheile der Flüssigkeit vergeuden, und nur noch eine kleine Menge übrig behalten, die das Gift nicht in genügender Quantität enthält, um es selbst durch den Marsh'schen Apparat darzustellen.

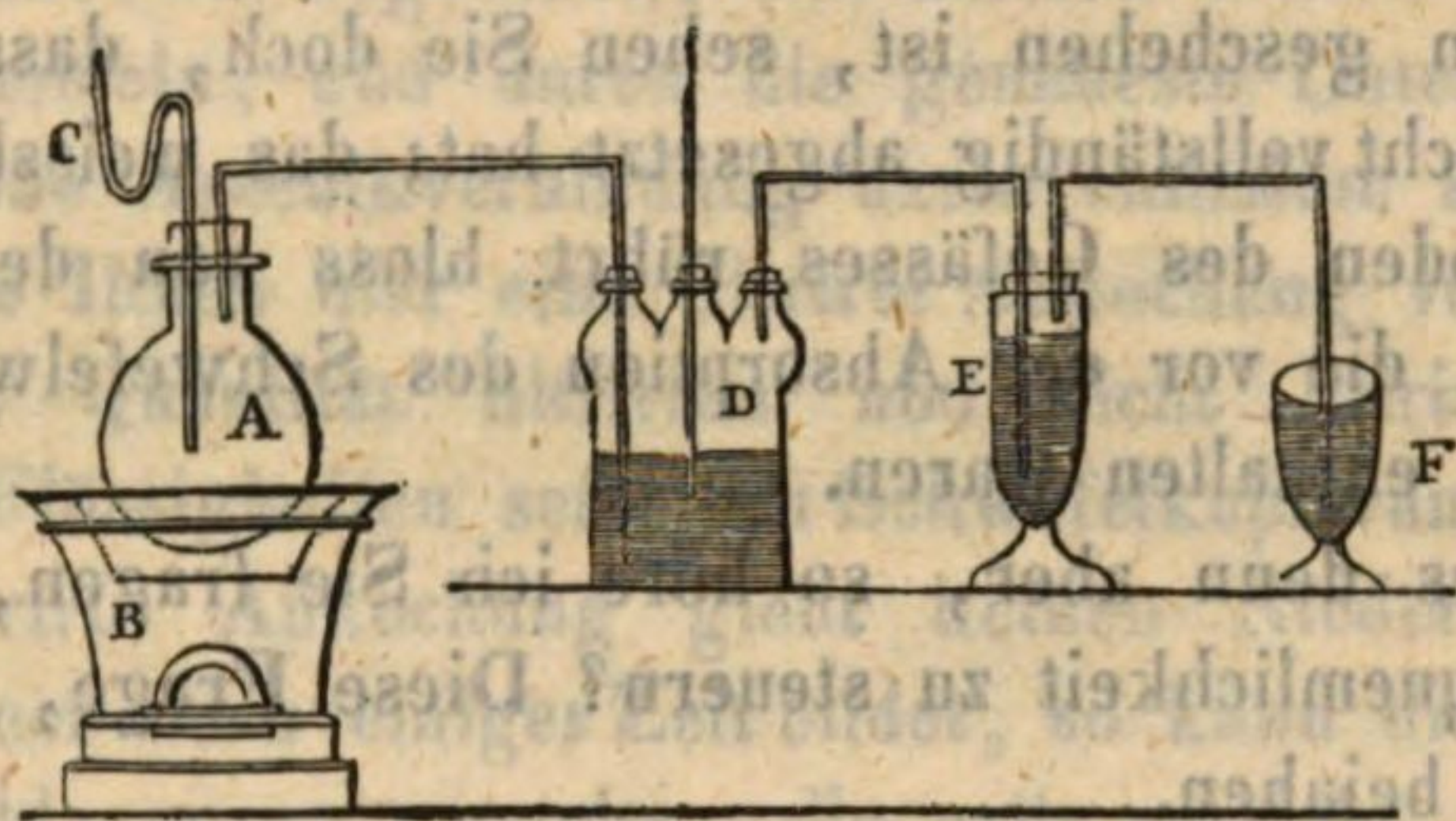
Dies ist der grosse Nachtheil der älteren Untersuchungsmethode, und nicht bloss in diesem Falle; es kann vorkommen,

dass, selbst wenn die Flüssigkeit arsenige Säure in nicht geringer Menge enthält, dennoch kein Niederschlag sich bildet; dies rührt von der thierischen Materie her, die in diesem Falle so fest an das Gift gebunden ist, dass sie dies gegen die Einwirkung der eingreifendsten Reagentien schützt.

Als allgemeine Regel gilt, gegen den Thierstoff zu verfahren; er ist das grösste Hinderniss bei allen unsern Experimenten, und kann sehr leicht zu falschen Schlüssen verleiten.

Früherhin wurden die Flüssigkeiten, ohne durch Kochen geklärt zu werden, filtrirt und in einen Apparat gebracht, welchen Figur 1 darstellt.

Figur 1.



A ist ein Glasgefäß, worin Schwefelwasserstoffgas mittelst Schwefelantimon und Salzsäure entfesselt ist; B der kleine Ofen, worauf der Glasrecipient mässig erhitzt werden kann; C ist ein Sicherheitsrohr, durch welches die Säure in den Apparat hineingebracht wird; D ist eine Flasche mit Wasser gefüllt, um das Gas, ehe es in den Behälter E, worin die verdächtige Flüssigkeit sich befindet, gelangt, zu waschen; das Glas F enthält eine Auflösung von unteressigsaurem Blei, wodurch der Ueberschuss des Gases absorbirt wird.

Dieser Apparat bezweckte, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffgas zu saturiren, welches sie fast immer trübte, und in einigen Fällen einen gelben Niederschlag bildete, wo auch nicht die leiseste Spur von Arsenik vorhanden war, wie bereits oben erwähnt worden.

Was wurde nun aus dieser mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit? Wie trennte man das gebildete Sulphuret, wenn die Flüssigkeit in der That arsenige Säure oder eine andre Arsenikverbindung enthielt?

Man kannte keine andre Methode, als dass man das Sulphuret sich niedersenken liess, was eine geraume Zeit erforderte,

in der Regel 8 — 10 Tage, zuweilen selbst einen vollen Monat. Es giebt viele Leute, die nicht daran glauben wollen, weil ihnen ein solcher Unfall nie begegnet ist; und aus diesem Grunde tadelte man mich, dass ich vor den Assisen von Dijon (in dem Prozesse des Nicolas Mercier) behauptet hatte, die ersten Experimentatoren hätten die Senkung des Niederschlags nicht lange genug abgewartet, indem sie anstatt einiger Tage nur drei Stunden warteten.

Um Sie von der Richtigkeit meiner Angaben zu überzeugen, zeige ich Ihnen hier ein Gefäss, welches eine Abkochung animalischer Stoffe enthält, der ich zwei Gran arseniger Säure zugesetzt habe. Dies Dekokt wurde mit Salzsäure sauer gemacht, und sodann mit Schwefelwasserstoff saturirt. Obwohl dies nun vor 7 Tagen geschehen ist, sehen Sie doch, dass das Sulphat sich noch nicht vollständig abgesetzt hat; das weissliche Sediment auf dem Boden des Gefässes rührt bloss von den thierischen Stoffen her, die vor der Absorption des Schwefelwasserstoffs in der Solution enthalten waren.

Giebt es denn aber, so höre ich Sie fragen, kein Mittel, dieser Unbequemlichkeit zu steuern? Diese Frage, meine Herrn, können wir bejahen.

Man dampfe die Flüssigkeit bis zur Konsistenz eines dünnen Syrups ab, setze dann eine genügende Menge Alkohol hinzu, und die thierischen Stoffe werden sich niederschlagen, während zugleich die Sauerstoffverbindung des Arseniks sich auflöst. Diese alkoholische Solution filtrire man, und leite Schwefelwasserstoff dazu, und wenn sich in diesem Falle ein Niederschlag erzeugt, so wird er sich schnell zu Boden senken.

Erst gestern machte ich einige sehr feine Versuche, um die Quantität arseniger Säure, die von einer Unze Alkohol aufgelöst werden kann, genau zu bestimmen; das Resultat war, dass 1 Unze dieser Flüssigkeit $1\frac{1}{2}$ Gran arseniger Säure auflösen kann.

Diese Quantität ist sehr klein, doch müssen wir uns erinnern, dass arsenige Säure, die schon in einer Flüssigkeit aufgelöst ist, vom Alkohol leichter und in grösserer Menge aufgenommen wird, als im Zustande eines trocknen Pulvers.

Ehe ich weiter gehe, will ich noch einige Bemerkungen in Betreff der Anwendung des Schwefelkupferammoniaks als eines Reagens für arsenige Säure machen.

Es wurde zuerst in England behauptet, dass dies Präparat von keinem Werthe sei, indem es mit noch vielen andern Substanzen ein grünes Sediment oder Präcipitat erzeugt. Man führte als Beispiel den Zwiebelsaft an, und Herr Raspail hat nicht unterlassen, diese Bemerkung zu wiederholen. Ich für mein Theil muss offen bekennen, ich würde es kaum der Erwähnung werth halten, selbst wenn die Behauptung buchstäblich richtig wäre; denn vorausgesetzt, wir bekämen mit dem Schwefelkupferammoniak einen grünen Niederschlag, so würde uns dies doch kein genügender Beweis für das Vorhandensein von Arsenik sein. Nie hat eine gerichtlich-medizinische Autorität behauptet, dass man die Gegenwart des Giftes bloss aus jenem Anzeichen erkennen könne; im Gegentheil, wir müssen diesen Niederschlag sorgfältig sammeln, und durch die genaueste Untersuchung ermitteln, ob eine Arsenikverbindung darin enthalten sei.

Ich zeige Ihnen hier eine filtrirte Abkochung von Zwiebeln, so wie eine Quantität filtrirten und nicht filtrirten Saftes; jeder dieser Flüssigkeiten setze ich Schwefelkupferammoniak hinzu. Die filtrirte Abkochung giebt keinen Niederschlag; und wenn sich einer nach einiger Zeit bildet, so kann dies nur durch eine Schleimablagerung entstehen, die grün aussieht, bloss wegen der Kombination des blauen Reagens mit dem gelben Dekokte. Ebenso wenig giebt der filtrirte Saft einen Niederschlag: aber ganz anders stellt sich die Sache bei dem filtrirten Saft, worüber man sich nicht wundern darf, da er eine grosse Menge unlöslicher vegetabilischer Materie enthält; und selbst in diesem Falle ist das Sediment nicht grün, sondern von schmutzig weisser Farbe. Dürfen wir nicht aus diesen Experimenten schliessen, dass jene Behauptungen in Betreff der Zwiebeln völlig ungegründet sind?

Meine Herrn! wir kommen nun zu einem andern Gegenstande.

Wir setzen voraus, dass die untersuchten Flüssigkeiten bisher kein Arsenik ergaben: dennoch müssen wir unsere Untersuchung weiter fortsetzen. Wir müssen den Darmkanal in kleine Stücke schneiden, und dazu jene animalischen Stoffe setzen, die wir durch die Klärung und Filtration der Flüssigkeiten erhalten haben; das Ganze muss dann 4—5 Stunden kochen; dann wird filtrirt, und die Flüssigkeit abgedampft. Wir lassen sodann kochenden Alkohol auf dieselbe einwirken, filtriren und saturiren sie mit Schwefel-

wasserstoff; endlich, wenn sich ein Sulphat gebildet hat, trocknen wir dasselbe und zersetzen es mit Kohlen und kohlensaurem Kali, wie vorher erwähnt worden ist.

Wir gehn nun noch weiter. Setzen Sie voraus, dass auch diese letzte Operation nichts ergiebt, so sammeln Sie die auf dem Filtrum zurückgebliebene animalische Materie und unterwerfen sie dem Prozesse der Verkohlung, zuerst durch Salpetersäure und dann durch salpetersaures Kali.

Der Zweck dieser beiden Operationen ist der, allen Thierstoff zu zerstören. Prüfen wir nun, was während der Operation vorgeht!

Was ist Thierstoff? Er ist eine Kombination von Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff; setzen wir eine genügende Menge Sauerstoff, der durch die Salpetersäure entwickelt wird hinzu, so bekommen wir Kohlensäure, Wasser, Ammoniak und eine kleine Menge Cyan, alles — flüchtige Stoffe. Nur ein Ueberschuss von Kohlensäure bleibt zurück und mit diesem die Arsenikverbindung, die durch die Zersetzung der Salpetersäure in arsenige- und Arseniksäure umgewandelt wird.

Ich will nun den Versuch in Ihrer Gegenwart machen; ich lege den Thierstoff in ein weites Porzellangefäss, mit dem Doppelten seines Gewichts Salpetersäure, und stelle das Gefäss über ein mässiges Feuer. Zuerst entweicht Stickstoffoxyd und die Flüssigkeit fängt an zu kochen; nach kurzer Zeit bekommt sie ein bräunliches Ansehn und verdickt sich. Wird die Erhitzung fortgesetzt, so wird sie bald an der Cirkumferenz verkohlen und plötzlich erzeugt sich daselbst ein schwarzer Qualm, so dick, dass er die Kontenta des Gefässes unsichtbar macht. Man wird nun eine Menge sehr poröser Kohle in dem Gefässe finden: diese wird gut zerstoßen und eine halbe Stunde lang in destillirtem Wasser gekocht; dann wird die filtrirte Abkochung in den Marsh'schen Apparat gebracht, und sollte sie etwas schäumen, so kann man eine kleine Quantität Olivenöl hinzusetzen.

Diese Art zu verfahren ist die meinige; sie ist nicht, wie Herr Raspail behauptet, von Valentin Rose beschrieben worden. Rose empfahl zwar die Anwendung der Salpetersäure, doch sagte er nie, dass man die Einwirkung der Hitze bis zum Eintritte der Verkohlung fortsetzen müsse.

Meine Herrn! Ich wünschte Ihnen diesen Versuch zu zeigen,

damit Sie, im Falle einer ähnlichen Untersuchung, nicht in Verlegenheit zu sein brauchen. Die Quantität der nöthigen Salpetersäure wird von der Natur der zu verkohlenden Stoffe abhängen müssen; für jetzt weiss ich aus Erfahrung, dass sechs Theile für das Gehirn und für fettige Stoffe, drei für muskulöse Theile und nur ein Theil für gelatinöse erforderlich ist.

Vierte Vorlesung.

Meine Herrn!

Die gerichtlich-medizinische Untersuchung der Vergiftung durch arsenige Säure bildete einen Theil meiner letzten Vorlesung; ich begann die Lösung der aufgestellten Probleme und beschrieb den Prozess, durch welchen man metallisches Arsenik darstellen kann: 1) aus den ausgeworfenen und im Verdauungskanal enthaltenen Stoffen; 2) aus einer Abkochung des Magens und Darmkanals; 3) aus den festen auf dem Filtrum zurückbleibenden Bestandtheilen. Ich zeigte Ihnen praktisch meine Verkohlungs-methode durch Salpetersäure, ein Gegenstand, den wir heute weiter verfolgen werden. Doch zuvor möchte ich Ihre Aufmerksamkeit folgender Operation zuwenden, die noch vor dem Schlusse dieser Vorlesung beendigt sein wird.

Dieser Hund ist mit acht Gran arseniger Säure vergiftet worden. Wir werden zuerst den Urin und dann etwa den achten Theil der Leber verkohlen. Sie sehen, es ist nur eine kleine Quantität Urin, ungefähr eine halbe Unze da; ich besorge, dass wir keine merkliche Menge Arsenik aus ihm gewinnen werden, während der achte Theil der Leber gewiss eine genügende Quantität ergeben wird, um seine chemischen und physikalischen Eigenschaften zu studiren.

Sie würdigen nun vollkommen die Vortheile der Verkohlung mit Salpetersäure. Ich muss jedoch ein Paar Worte über unsere Verfahrungsweise zu Tulle hinzufügen. Unser erster Versuch

wurde mit dem 4ten Theile des Magens des Laffarge vorgenommen, der gut ausgewaschen und dann in Alkohol aufbewahrt worden war; wir verkohlten ihn mit Salpetersäure und kochten die so erhaltene Kohle eine halbe Stunde lang mit destillirtem Wasser. Die in den Marsh'schen Apparat gebrachte filtrirte Abkochung ergab 60 charakteristische Arsenikflecke.

Auch eine auf dieselbe Weise verkohlte Portion Leber lieferte eine grosse Menge Arsenikflecke; eine zweite Portion mit fettigen Theilen verbunden wurde mit Salpeter eingeäschert und gab dasselbe Resultat.

Einäscherung mit salpetersaurem Kali.

Ich muss Ihnen jetzt die Verfahrungsweise beschreiben, welche stets dann in Anwendung zu bringen ist, wenn die zu untersuchenden Substanzen Fett enthalten; benutzen wir hierzu die Salpetersäure, so bekommen wir eine bituminöse Kohle, die in destillirtem Wasser gekocht eine wegen der Menge des sich absetzenden Schaumes für den Marsh'schen Apparat ganz ungeeignete Abkochung liefern wird.

Um mit Salpeter zu verbrennen, muss die Masse einige Minuten lang in einer saturirten Auflösung dieses Salzes gekocht werden, wobei man in Pausen, wie es verdampft, Wasser hinsetzt. Das Ganze werde sodann bis zur Trockniss abgedampft und die erhaltene Masse gröblich gepulvert, indem man sie in einem Porzellanmörser reibt. Kleine Quantitäten dieses Pulvers müssen dann in einen hessischen Tiegel, der bis zur Rothglühhitze erwärmt wird, geworfen werden. Jedesmal, wenn dies geschieht, findet eine heftige Verbrennung statt, und es entwickeln sich kopiöse stinkende Dämpfe. Vorausgesetzt, dass man eine gehörige Menge Salz angewandt hat, wird durch diese Operation der Thierstoff völlig zerstört, was man immer durch den Charakter des Residuums wahrnehmen kann. Dies wird eine graue Farbe zeigen; sieht es hingegen schwarz aus, so können wir schliessen, dass nicht alle animalischen Stoffe zerstört worden sind.

Die Theorie dieser Operation ist auf folgende Weise leicht zu fassen; der Salpeter zersetzt sich, ein Theil seines Sauerstoffs verbindet sich mit dem grösseren Theile Kohlenstoff der organischen Substanzen zu Kohlensäure, die wieder mit einem Theile

Kali kohlensaures Kali bildet; eine andere Portion Oxygen verwandelt die arsenige Säure in Arseniksäure, die sich ihrerseits mit einem zweiten Theile Kali zu arseniksaurem Kali verbindet. Daneben erzeugt sich Wasser, Ammoniak und eine kleine Quantität Cyan, in Folge der Reaktion, die in solchen Fällen zwischen Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff eintritt. Eine kleine Menge Salpeter bleibt unzersetzt und zugleich bildet sich etwas salpetrigsaures Kali.

So erhalten wir denn eine Mischung von kohlensaurem, arseniksaurem, salpetersaurem und salpetrigsaurem Kali, lauter löslichen Salzen. Der Tiegel wird vom Feuer entfernt, und zum Abkühlen hingestellt, bis die Masse, die sich in einem geschmolzenen Zustande befindet, eine weiche Konsistenz erlangt hat. Man setzt dann, um die salinischen Bestandtheile aufzulösen, destillirtes Wasser in kleinen Mengen hinzu und versetzt die so erhaltene Flüssigkeit nach und nach mit einer gewissen Quantität Schwefelsäure, um die Kohlen- und Salpetersäure auszutreiben. Diese Vorsicht ist nöthig, sonst kann, wenn das Gemenge in den Marsh'schen Apparat gebracht wird, wegen der plötzlichen Entwicklung dieser Gase leicht eine Explosion erfolgen. Dann enthält die Flüssigkeit kein andres Salz als Schwefelkalium: die Salpeter- und Arseniksäure bleibt in der Auflösung zurück, und wenn die erstere durch Kochen ausgetrieben ist, so kann man das Gemenge in den Marsh'schen Apparat einbringen. Da die Arseniksäure fixer Natur ist, so hat man ihr Entweichen während der letzten Operation nicht zu besorgen.

Bei sorgfältiger Anstellung des Versuchs, wenn nämlich alle animalischen Bestandtheile in der That vollkommen zerstört wurden, erzeugt sich nicht der geringste Schaum; und in dieser Beziehung ist die Verkohlungs-methode mit Salpetersäure nicht so vollkommen und giebt nicht so gute Resultate.

Sie haben, meine Herrn, mich von Arsenik sprechen hören, der in der Leber, dem Urin, den Nieren, den Lungen u. s. w. gefunden wurde. Wie können wir das Vorhandensein des Giftes in diesen Organen auffassen? Findet hier nicht offenbar ein physiologischer Prozess statt? Gewiss; und dies ist es, was wir Absorption nennen.

Absorption. — Schon vor längerer Zeit wies ich durch wiederholte Experimente die Absorption der meisten Gifte nach;

und schon im Jahre 1812 hatte ich meine Beobachtungen über diesen Gegenstand veröffentlicht. Was die Absorption des Arseniks betrifft, so war ich nach der Anstellung des folgenden Experiments völlig davon überzeugt. Ich brachte eine Solution von arseniger Säure in den Magen eines Hundes, und nachdem ich den Oesophagus unterbunden hatte, öffnete ich ihn; ich stach sodann die Aorta an und bekam Blut, welches bei der Analyse Arsenik ergab; Lungen, Nieren, Leber, Herz u. s. w. lieferten ebenfalls Arsenik, doch enthielt die Leber als das gefässreichste Sekretionsorgan das meiste Gift. Aus diesem und vielen andern Experimenten zog ich nun folgende Schlüsse.

1. Die verschiedenen Organe, wie die Leber, das Herz, die Nieren, das Gehirn u. s. w. enthalten stets arsenige Säure, wenn dies Gift angewendet wurde.
2. Sind diese Organe im Normalzustande, so kann man nie aus ihnen Arsenik gewinnen; vermag man dies, so muss das Gift genommen worden sein.
3. Der Urin eines mit arseniger Säure vergifteten Hundes giebt metallischen Arsenik.

Die Kenntniss dieser Thatsachen führte mich auf meine Verkohlungs-methode. Warum ziehe ich nun gewisse Körpertheile zu meinen Versuchen vor? Die Erfahrung, meine Herrn, hat mich gelehrt, dass das Gift vom Blute resorbirt werde und dass gewisse Organe, vermöge ihrer eigenthümlichen Funktion, eine grössere Menge als andere zurückhalten. So wird z. B. die Leber als Sekretionsorgan eine grosse Quantität Gift enthalten, während das Gehirn im Gegentheil in der Regel so wenig enthält, dass die Auffindung desselben unmöglich ist. Als allgemeine Regel gilt, dass, je vaskulöser die Organe sind, um so mehr Arsenik sie enthalten.

Indem ich demnach zusammenfasse, was ich über die Verkohlung zu sagen habe, nehme ich die Nieren, die Leber, die Milz und das Herz; ich verkohle sie mit Salpetersäure, in der Voraussetzung, dass diese Organe in frischem Zustande sind; wären sie hingegen in Putrefaktion übergegangen, oder aus einem ausgegrabenen und zersetzten Körper entnommen, so würde ich mich des Salpeters bedienen. Da Sie indess oft einer Jury gegenüberstehen werden, die aus Leuten besteht, welche nicht leicht über dergleichen Operationen aufzuklären sind, so ist es nöthig,

ihnen so viel Beweise wie möglich zu liefern. Anstatt daher die ganze Masse zu verkohlen, koche man einen Theil vier bis fünf Stunden in destillirtem Wasser. Diese Zeit ist in der That erforderlich: es ist durch Experimente festgestellt worden, dass in manchen Fällen die animalischen Substanzen so innig mit dem Gifte verbunden sind, dass sie selbst nach 6stündigem Kochen nicht völlig davon getrennt werden können. Die filtrirte Abkochung wird dann gehörig abgedampft, und mit Alkohol und Schwefelwasserstoff behandelt; endlich wird das so erhaltene Sulphat mit Kohle und kohlensaurem Kali zersetzt.

Durch diese Verfahrungsweise werden Sie im Stande sein, das Vorhandensein des Giftes auf doppelte Weise darzuthun; zwei verschiedene Wege werden zu demselben Ziele führen und Sie werden den Richtern das Gift zeigen können, welches Sie durch Abkochung und Verkohlung erhalten haben.

Zu Tulle kochten wir das Mesenterium in destillirtem Wasser, filtrirten die Abkochung, dampften sie ab und verkohlten das Residuum mit Salpetersäure; dadurch erhielten wir eine noch grössere Menge Flecke. Hier haben wir zwei Operationen mit positivem Resultate ohne die Beihülfe des Salpeters. Und dennoch hat man behauptet, die Beweise für den Arsenik in dem Körper des Laffarge rührten von der Unreinheit des Salpeters her, dessen wir uns bedient hätten.

Bei der öffentlichen Wiederholung meiner Experimente vor der Kommission des Instituts, die aus den Herrn Dumas, Boussingault und Renard bestand, bewies ich klar, dass kein Salpeter, den ich untersucht hatte, die leiseste Spur von Arsenik enthielte und ich hatte Proben von allen möglichen Arten genau untersucht. Selbst in der Voraussetzung, wir hätten unreines Nitrum, Nitrum, welches eine Arsenikverbindung enthielt, gebraucht; hatten wir nicht metallischen Arsenik durch zwei Operationen erhalten, zu denen wir nicht ein einziges Atom Nitrum verbraucht hätten?

Doch wir hatten an ausgegrabenen Stoffen zu experimentiren, die sich bereits in einem vorgerückten Zustande der Verwesung befanden; einige Theile konnten nicht sicher ohne Hülfe des Salpeters analysirt werden; und so waren wir genöthigt, zu diesem Salze unsre Zuflucht zu nehmen, wodurch wir mehr Arsenik erhielten, als durch die beiden vorigen Prozeduren. Der Vortheil

dieser beiden Methoden besteht darin, dass sie den Chemiker in den Stand setzen, seine Analysen nur mit einem Paar Reagentien anzustellen. Der Anwalt des Angeklagten wird nie ermangeln, die Gegenwart des Giftes dem unreinen Zustande der angewandten Präparate zuzuschreiben; Sie werden indess sehen, um wie viel leichter es ist, diese Behauptung zu widerlegen, wenn Sie Ihre Schlüsse auf drei oder vier Beweise allein stützen können.

Man hat unzählige Einwürfe dagegen erhoben, doch ich wundere mich nicht darüber, denn ich selbst habe anfangs viel dagegen gesprochen; doch habe ich niemals behauptet, dass Salpeter Arsenik enthalten könnte.

Ich habe viele Arten dieses Salzes untersucht, aber niemals die Gegenwart dieses Giftes wahrgenommen.

Doch kann man mir den Einwurf machen, konnte nicht der so erhaltene Arsenik im Normalzustande im Körper enthalten sein? Diese Frage kann ich bestimmt und entschieden beantworten. Niemals hat man Arsenik in den Eingeweiden eines Menschen oder eines andern lebenden Wesens gefunden; überdies behaupte ich, dass ohne Arsenik keine Flecken erhalten werden können, wenn die Verkohlung vermittelt der Salpetersäure oder des Salpeters vorgenommen wird, vorausgesetzt, dass die Operation sorgfältig geleitet wird; wenn bei der Verkohlung sich Flecke ohne Arsenik erzeugt haben, so geschah dies, weil Schwefelsäure angewendet worden war.

Nachdem ich diese Dinge erledigt habe, werde ich Ihnen nun die Geschichte des Marsh'schen Apparates geben.

Im Jahre 1775 entdeckte Scheele, ein schwedischer Chemiker, dass, wenn man Arsenikwasserstoffgas entzündet, sich Wasser bilde und Arsenikmetall absetze. Proust hat diese Behauptung bestätigt. Serullas sagte vor etwa 5 Jahren, wo er über den Arsenikwasserstoff spricht, „ich glaube, dass man von seiner Anwendung in gerichtlich-medizinischen Verhandlungen, welche die arsenige Säure betreffen, grossen Nutzen ziehen könnte.“

Im Jahre 1837 kam Marsh, ein englischer Chemiker bei Gelegenheit einer legalen Untersuchung von Substanzen, die des Arsenikgehaltes verdächtig waren, auf den Gedanken, dass das, was von den genannten Chemikern behauptet worden war, sich mit

Nutzen anwenden liesse; und er konstruirte demgemäss den Apparat, den ich Ihnen nun vorstelle.

Er besteht aus einer weiten in der Form eines U gebogenen Glasröhre, die mit Hülfe lederner Riemen an einer hölzernen Stütze befestigt ist; das eine Ende dieser Röhre bleibt offen, das andre ist mit einem schliessbaren Hahne, der in eine feine Spitze ausgeht, ähnlich der des Löthrohrs geschlossen; ein Stück Zink ist in dem kurzen Aste mittelst einer gebogenen Röhre von engerem Durchmesser befestigt, welche bis auf den Grund des Apparats hinabgeht. Marsh mischte nun Schwefelsäure mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, und brachte das Ganze durch die Oeffnung des längern Astes in den Apparat hinein. Sobald die Flüssigkeit mit dem Zink in Berührung kommt, tritt eine Reaction mit der Entwicklung von Arsenikwasserstoffgas ein, welches, an dem mit dem Schliesshahn versehenen Ende angezündet, Arsenikflecke ablagert, sobald man der Flamme eine kalte Oberfläche darbietet.

Doch Marsh entdeckte sehr bald, wie wenig Werth dieser Apparat in den Fällen habe, wo thierische Bestandtheile in der Flüssigkeit enthalten sind; dann ist es nämlich wegen der grossen Menge des sich erzeugenden Schaums unmöglich, eine Gasentwicklung zu erzielen. Er dachte deshalb daran, diesem Uebelstande dadurch zu steuern, dass er eine Quantität Olivenöl auf die Oberfläche der in dem kürzeren Aste enthaltenen Flüssigkeit goss; allein dies hatte keinen Erfolg.

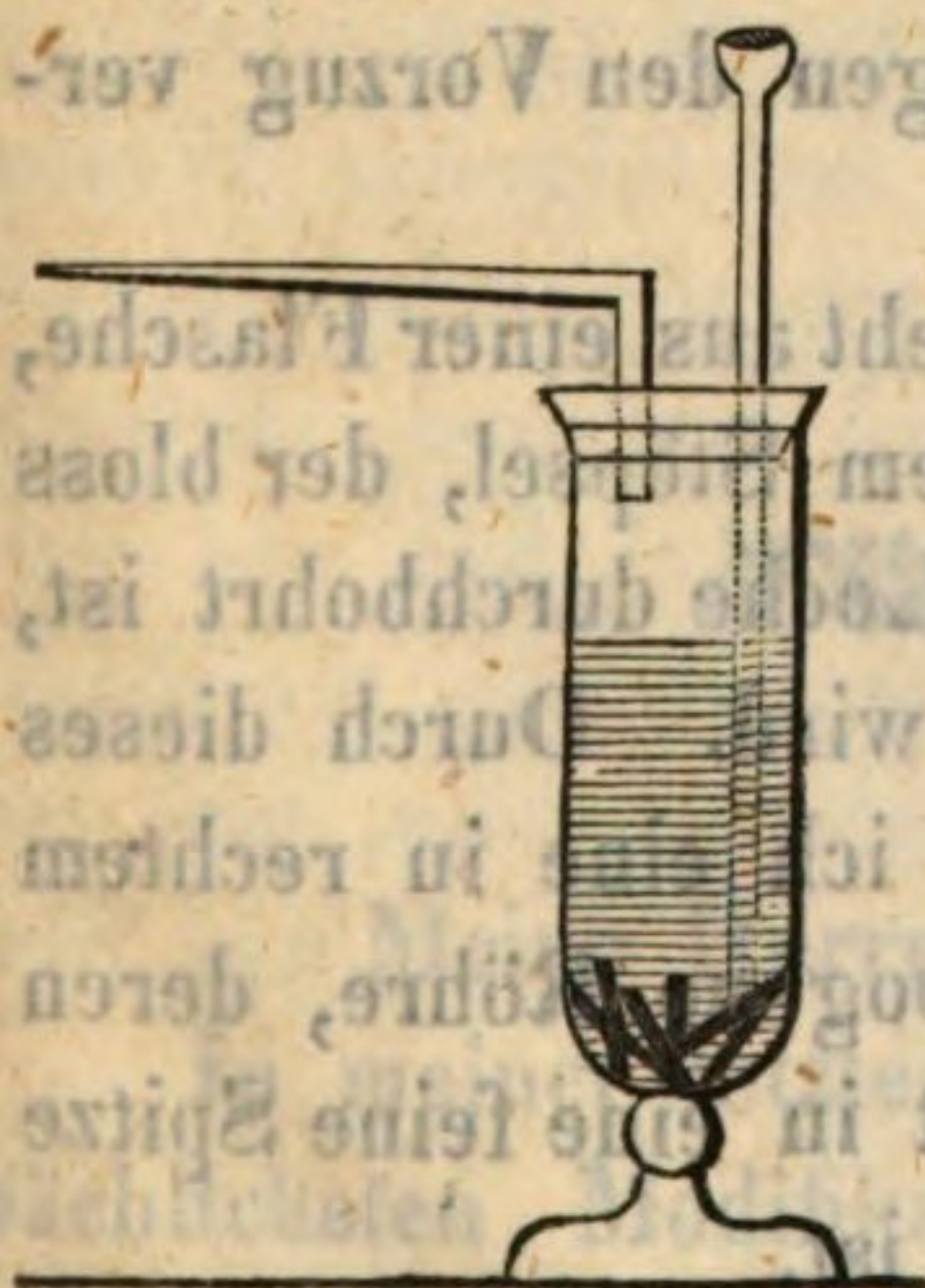
Sie werden hier Gelegenheit haben, diesen Uebelstand kennen zu lernen. Dies ist eine Abkochung organischer Substanzen; ich setze dazu eine bestimmte Quantität Schwefelsäure und bringe

Figur II.

das Gemenge in den Apparat. Sie beobachten, wie sich sogleich Schaum bildet und an jedem Ende hervordringt. Sie müssen also überzeugt sein, dass diese Form des Apparats nicht mit Vortheil angewendet wird.

Herr Chevalier modificirte bald das Marsh'sche Instrument in der beigefügten Art.

Es besteht aus einem Probirglase, welchem ein von zwei Löchern durchbohrter Spund angepasst ist; durch eines derselben



geht eine bis auf den Boden des Gefässes hinabreichende Röhre, die an ihrem äussern Ende eine Art von kleinem Trichter bildet. Durch das andre Loch wird der kurze Ast eines in rechtem Winkel gebogenen Rohrs eingeführt, deren äusseres Ende mit einer feinen Spitze schliesst.

Herr Chevalier bringt nun zuerst das Zink ein; und sodann durch die lange Röhre die verdächtige Flüssigkeit und die Schwefelsäure.

Ausser der Modifikation Chevaliers haben wir andere in grosser Menge, von denen die von Herrn Adorne sicherlich nicht die beste und einfachste ist. Dies Instrument besteht aus einer Flasche mit weiter Mündung, an deren Seite eine dicke, zu einer feinen Spitze ausgezogene Röhre sich befindet; an dieser Röhre ist ein Schliesshahn angebracht. Auf den obern Theil der Flasche stellt man ein kugelförmiges Gefäss, dessen unteres Ende röhrenförmig bis auf den Boden der Flasche reicht, und welches zugleich die obere Oeffnung hermetisch verschliesst; der obere Theil dieses Kugelglases hat eine mit einem Glasstöpsel verschlossene Oeffnung.

Die Bestimmung dieses Gefässes ist die, allen Schaum der sich bildet, aufzufangen: unglücklicher Weise aber ist es in dieser Beziehung von nur sehr geringem, ja gar keinem Nutzen. Jetzt, wo der Apparat gefüllt ist, sehen sie den Schaum nicht allein in das obere Gefäss steigen, sondern auch aus dem Schliesshahn hervorquellen; folglich ist dieser Apparat in keiner Hinsicht besser, als der ursprüngliche von Marsh.

Ich für mein Theil habe einen Apparat eingeführt, dessen ich mich, wie Sie sehn, seit dem Beginne dieser Vorlesungen bediene;

Figur III.



ich glaube, dass er seiner Einfachheit wegen den Vorzug verdient.

Er besteht aus einer Flasche, die mit einem Stöpsel, der bloss von einem Loche durchbohrt ist, geschlossen wird. Durch dieses Loch führe ich eine in rechtem Winkel gebogene Röhre, deren äusserer Ast in eine feine Spitze ausgezogen ist.

Beim Gebrauch nehme ich den Kork aus und bringe Wasser und Schwefelsäure, und am Ende die verdächtige Flüssigkeit ein. Ich warte eine Zeitlang, um dem Gemenge von Hydrogen und Luft den Ausweg zu verstaten; alsdann entzünde ich das Gas und halte eine Porzellankapsel gegen die Flamme.

Welcher Form des Apparats wir uns auch bedienen mögen, das ist gewiss, dass wir nie im Stande sein werden, der Schaumbildung entgegenzutreten; es ist demnach nothwendig, seine Erzeugung zu verhüten. Ich habe bereits erwähnt, dass Marsh diesen Zweck durch Hinzufügung von Olivenöl zu erreichen suchte: doch er bestimmt nicht die Zeit, wenn dies hinzugefügt werden soll. Nichtsdestoweniger müssen Sie diese Erscheinung kennen lernen, dass, wenn Olivenöl erst nach der Schwefelsäure zugesetzt wird, es dem Zwecke, den man zu erfüllen sucht, nicht entspricht.

Man könnte fragen, ob Olivenöl die Gasentwicklung nicht zu hemmen vermag? Keineswegs, wenigstens nicht in einem merklichen Grade. Man hat den Alkohol als Ersatzmittel für das Oel vorgeschlagen und dies würde, da Alkohol die thierischen Substanzen gerinnen macht, allerdings ein gutes Mittel sein; unglücklicherweise aber verhindert er die Entwicklung des Gases; auf welche Weise also können wir diese grosse Schwierigkeit überwinden?

Sie können diese Frage beantworten, wenn Sie unsern Prozess der Verkohlung und Verbrennung, wodurch wir, ich wiederhole es, die gänzliche Zerstörung der thierischen Bestandtheile bezwecken, begriffen haben: denn dadurch verhüten wir alle Schaumerzeugung.

Fünfte Vorlesung,

Meine Herrn!

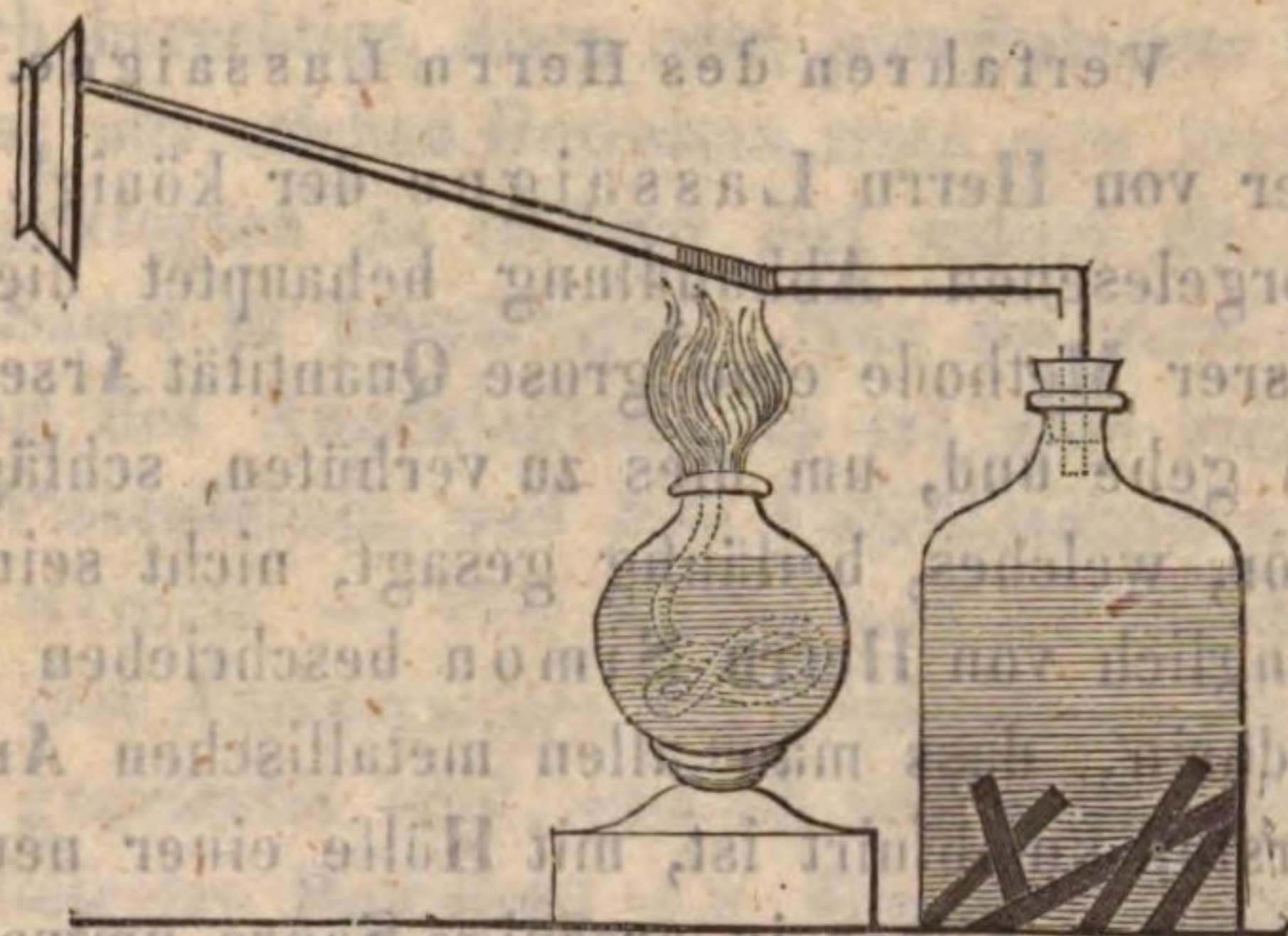
In meiner letzten Vorlesung beschrieb ich Ihnen die hauptsächlichsten Modifikationen des Marsh'schen Apparats: Sie

haben die mit jeder derselben verknüpften Uebelstände, so wie den Gebrauch, den ich davon mache, kennen gelernt. Ich will Ihnen nun kurz meine Methode wieder vorführen.

Ich bringe zuerst reines Zink mit einer kleinen Quantität destillirten Wassers ein, und setze sodann reine Schwefelsäure in genügender Menge hinzu, um eine schnelle Reaktion hervorzubringen. Dies Verfahren ist nothwendig, wenn man mit reinem Zink operirt. Wird das ganze Wasser gleich zugesetzt, so erfolgt die Reaktion nicht so schnell, was den Chemiker verleiten kann, die Quantität der Schwefelsäure zu vermehren, wodurch dann später eine stürmische Gasentwicklung eintritt. — Es ist fast überflüssig zu erwähnen, dass in einem solchen Falle ein Theil der Flüssigkeit herausgenommen und durch destillirtes Wasser ersetzt werden muss; doch das ist eben der Uebelstand, gegen den man sich verwahren muss. Vorausgesetzt, die verdächtige Flüssigkeit ist eingeführt worden, so würden wir dann nicht allein Gas verlieren, sondern auch genöthigt sein, die Flüssigkeit zu verdünnen, ein Uebelstand, der immer vermieden werden muss. Ferner ist es wichtig, destillirtes Wasser in genügender Menge zuzusetzen, um den Apparat fast zu füllen; denn dadurch bleibt nur ein kleiner Raum für atmosphärische Luft, welche, wenn sie nicht rein ausgetrieben wird, bei der Entzündung des Gases eine Explosion veranlassen kann; daraus geht hervor, dass man das Gas nicht sogleich entzünden darf, sondern die ersten Portionen, die mit atmosphärischer Luft gemengt sind, entweichen lassen muss. Endlich muss die Schwefelsäure immer in solchem Verhältniss zugesetzt werden, dass binnen Kurzem ein abermaliger Zusatz nöthig wird.

Es versteht sich nun von selbst, dass, wenn die Flüssigkeit eine Arsenikverbindung enthält, sich Arsenikwasserstoffgas entwickelt; folglich kann man, wenn man auf folgende Weise verfährt, allen Arsenik in metallischem Zustande erhalten. — Anstatt der Röhre, der wir uns gewöhnlich bedienen, bringe man eine andre ein, die einen viel längeren Ast hat und aus dem am wenigsten schmelzbaren Glase gefertigt ist; sie muss etwa im dritten Theile ihrer Länge leicht gebogen sein, und an diese Stelle bringt man eine bestimmte Menge Asbest, wie Sie es hier vor sich sehen.

Figur IV.



Wenn ich nun den Asbest mit einer Weingeistlampe erhitze, so wird sich das Gas zersetzen, und ein Ring von Arsenikmetall wird sich in einer kleinen Entfernung vom Asbeste ablagern. Wenn wir dann das Gas am Ende der Röhre anzünden und eine Porzellankapsel gegen die Flamme halten, so verdichten sich die letzten Theilchen Metall, die noch der Zersetzung entgangen sind.

Herr Devergie hat die Anwendung der Salzsäure anstatt der Schwefelsäure sehr angepriesen, aus doppeltem Grunde: 1) weil sie das Zink viel leichter korrodire und 2) weil Schwefelsäure Arsenik enthalten könne.

Ich für meinen Theil ziehe die Schwefelsäure vor; 1) weil ihre Einwirkung nicht so heftig ist; 2) weil sie die Gasentwicklung länger unterhält; 3) weil sie das Zink ebenso gut korrodirt, wie die Salzsäure, sobald sie in der vorgeschriebenen Weise zugesetzt wird; und 4) weil sie nicht so leicht Zinkflecke hervorbringt, die durch ihr Aeusseres einen Ungeübten leicht irre leiten könnten.

Wenn ich von der Unreinheit der Reagentien sprechen werde, hoffe ich die Behauptung Devergie's in Betreff des Arsenikgehalts der Schwefelsäure erfolgreich zu bekämpfen, und bei Gelegenheit der verschiedenen Flecke, die sich im Marsh'schen Apparat erzeugen, werde ich das Unpassende des Gebrauchs der Salzsäure, und sie der Schwefelsäure vorzuziehen, in helles Licht setzen. Ich will indess damit nicht sagen, dass, wenn man Schwefelsäure anwendet, sich Zinkflecke nicht bilden können;

doch versichere ich, dass, wenn dies geschieht, die zu grosse Länge der Flamme daran Schuld ist.

Verfahren des Herrn Lassaigne.

In einer von Herrn Lassaigne der königl. Akademie der Medizin vorgelesenen Abhandlung behauptet dieser Chemiker, dass bei unsrer Methode eine grosse Quantität Arsenikwasserstoffgas verloren gehe und, um dies zu verhüten, schlägt er folgendes Verfahren vor, welches, beiläufig gesagt, nicht sein eigenes, sondern ursprünglich von Herrn Simon beschrieben worden ist. — Es besteht darin, dass man allen metallischen Arsenik, der mit dem Wasserstoff kombinirt ist, mit Hülfe einer neutralen Solution von salpetersaurem Silber in arsenige Säure umwandelt. In diesem Falle eszeugt sich ein schwarzer Niederschlag von metallischem Silber. Dann wird die Flüssigkeit filtrirt, und wenn sie noch Silbernitrat enthält, Salzsäure zugesetzt, welche alles Metall als Chlorsilber präcipitirt. Dieser letzte Niederschlag muss dann durch Filtration getrennt werden. — Die so erhaltene Flüssigkeit wird nun mit Schwefelwasserstoffgas zersetzt, und das Arsenikmetall aus dem Sesqui-sulphat mittelst Kohlen und kohlensaurem Kali ausgeschieden. — Diese Art zu verfahren ist keineswegs schlecht; sie ist sehr sinnreich, aber unglücklicherweise sehr complicirt, und kann nur in den Fällen angewandt werden, wo auf starke Dosen des Giftes geprobt werden soll; dies ist schon hinreichend, um dem Marsh'schen Apparat den Vorzug zu geben.

Arsenikflecke.

Meine Herrn! wir haben bereits von der Eigenschaft des Arsens gesprochen, mit Wasserstoff ein Gas zu bilden, und Sie haben namentlich die Flecke bemerkt, die sich erzeugen, wenn ein kalter Körper gegen die Flamme des Gases gehalten wird. — Diese Flecke haben in der Toxikologie eine wichtige Rolle gespielt; es ist desshalb nöthig, dass wir einige Zeit auf ihr Studium verwenden, und namentlich dahin streben, dass wir sie von den Flecken, die durch verschiedene Metallsalze, und selbst durch die Verbrennung animalischer Substanzen entstehen, genau unterscheiden lernen.

Man hat, gegen die auf einer Porzellanplatte gesammelten Arsenikflecke zahlreiche Einwürfe erhoben. Weil man, pflegen

diese Gegner zu sagen, auf einer Porzellanplatte gewisse glänzende Flecke von gelber, brauner oder schwarzer Farbe erhält, glaube man sich berechtigt, diese oder jene Substanz für arsenikhaltig anzusehn; mit solchen Beweisen trete man hervor, um das Haupt des Angeklagten zu fordern und eidlich die Anwendung der arsenigen Säure zu bekräftigen. Dies sei aber so gut, wie eine Ermordung des Angeklagten; es sei eine ungeheure Anmassung der Wissenschaft, und ihre Unfehlbarkeit müsse jedenfalls bestritten werden. — Wir wollen nun untersuchen, in wie fern die gegen jene Anmassungen der Toxikologie erhobenen Beschuldigungen gegründet sind, und ob wir allein aus den durch die Flecke gelieferten Beweisen die Arsenikvergiftung mit Bestimmtheit versichern dürfen.

Physikalische und chemische Charaktere der
Arsenikflecke.

Die Farbe der auf einer Porzellanplatte gesammelten Flecke wird je nach dem Quantitätsverhältniss der in der untersuchten Solution enthaltenen arsenigen Säure verschieden sein. Ist die Menge derselben gross, so sind sie schwarz und auch wohl glänzend: im Allgemeinen ist Letzteres aber nicht der Fall. Ist hingegen die Quantität der arsenigen Säure nur gering, so sind sie gelb und glänzend. Sie ziehen keine Feuchtigkeit aus der Luft an; wenn man sie indess aufbewahren will, so ist es nöthig sie der Luft nicht auszusetzen, und so kann man sie mehrere Monate erhalten, ohne dass sie sich verändern. So geschah es, dass, als wir unsere Experimente vor Herrn Raspail und dem Tribunal zu Dijon anstellten, wir unsere Arsenikflecke, die vor der atmosphärischen Luft geschützt worden waren, vollkommen gut erhalten fanden. Die Resultate dieser Experimente waren so entscheidend, dass Herr Raspail, welcher diese Flecke nicht für Arsenik gehalten hatte, nun vor dem Tribunal seine Meinung änderte und nicht den geringsten Zweifel mehr hatte. — Arsenikflecke können durch eine starke Hitze, wie durch einen Strom brennenden Wasserstoffgases schnell verflüchtigt werden. Diese Eigenschaft genügt schon, um sie von Antimonflecken, die unter denselben Bedingungen und bei noch stärkerem Hitzgrade nicht verflüchtigt werden können, zu unterscheiden; wenn wir jedoch die Antimonflecke lange Zeit erhitzen, so können

auch sie verschwinden, indem sich aus dem Metall ein weisses Oxyd bildet: in diesem Falle kann aber ein geschickter Experimentator sie wieder herstellen, wenn er das Oxyd mit einem andern Grade derselben Flamme wieder reducirt. So kann man sie eine Zeit lang abwechselnd verschwinden und wiedererscheinen lassen. — Wenn man Arsenikflecke der Einwirkung kalter Salpetersäure aussetzt, so verschwinden sie sofort, werden indess nicht ganz aufgelöst, denn bei genauer Beobachtung sieht man kleine weisse Partikeln auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen, und setzt man nun einige Tropfen Salzsäure hinzu und erhitzt stark, so wird alles aufgelöst und in Arseniksäure umgeändert, welche man durch Abdampfung der Solution bis zur Trockniss gewinnen kann. —

Diese Art zu verfahren, ist sehr vortheilhaft, weil, während die Arsenikflecke in die feste, und sehr leicht lösliche Arseniksäure umgewandelt werden, die Salzsäure alle organischen Bestandtheile zerstört, die in vielen Sorten von Salpetersäure, und selbst in gut gereinigten, enthalten sind, eine Beimengung der Säure, die nach der Abdampfung ein Residuum von Kohlenstoff hervorbringen würde, welche der Arseniksäure, die doch so farblos wie möglich sein muss, wenn man sie, um den ziegelrothen Niederschlag zu erhalten, mit salpetersaurem Silber behandelt, eine schwarze Färbung mittheilen würde. Die so erhaltene Arseniksäure muss mit einem oder zwei Tropfen einer konzentrirten Solution von salpetersaurem Silber oder durch einen Krystall dieses Salzes geprüft werden; war die Solution zu schwach, so bekommen wir keinen Niederschlag, oder die Färbung wird so schwach, dass der Fall zweifelhaft erscheinen kann. Es ist beinahe überflüssig hinzuzufügen, dass der rothe Niederschlag eine Verbindung des Silbers mit der Arseniksäure ist. — Sollte die Färbung nicht gleich eintreten, so könnte man, in dem Glauben, die Zersetzung zu beschleunigen, sich versucht fühlen, die Hitze zu verstärken; dies muss aber gerade vermieden werden, denn es ist hinlänglich erwiesen, dass salpetersaures Silber allein genügt, wenn es erwärmt wird, ein rothes Residuum zu erzeugen. — Diese Untersuchungsmethode mit salpetersaurem Silber giebt jedenfalls die genügendsten Resultate. Mittelst dieses Reagens allein kann man Arsenik in einem einzelnen Flecken auffinden, vorausgesetzt, dass er breit ist; so sind wir im Stande, selbst

$\frac{1}{10,0000}$ Gran des Giftes zu entdecken. — Ein andrer Versuch besteht darin, dass man ein Dutzend Flecke in Salpetersäure auflöst, dann die Solution bis zur Trockenheit abdampft, und das Residuum, in destillirtem Wasser gekocht, wird dann mit Schwefelwasserstoff ein gelbes Arseniksulphat liefern: dies wird schliesslich mit Kohlen und kohlensaurem Kali zersetzt, und bringt so einen Ring von metallischem Arsenik hervor.

Wir wollen nun die Flecke untersuchen, welche man fälschlich für Arsenikflecke halten könnte. Ich beginne mit denen, von denen die Herrn Flandin und Danger viel gesprochen haben, und deren sich der Advokat des Angeklagten in einem andern Falle von Vergiftung mit arseniger Säure, der unlängst vor dem Tribunal von Tulle verhandelt ward, bediente, um die experimentirenden Chemiker zurückzuweisen. Nach jenen beiden Herrn erzeugen sich die genannten Flecke durch die Einwirkung des Marsh'schen Apparats auf eine sublimirbare Salzverbindung, die sich oft bildet, wenn thierische Stoffe unvollkommen verkohlt werden, nämlich eine Mischung von Schwefelammonium und Phosphorammonium. — Es können sich gelbe glänzende Flecke bilden, wenn man ein Gemenge von 6 Gran schwefligsaurem, 6 Gran phosphorigsaurem Ammoniak und 18 Tropfen Terpentinöl in den Marsh'schen Apparat einbringt. Darin liegt nichts Ueberraschendes, denn die Substanzen, welche die Flecke erzeugen, lassen sich sublimiren. Der Kohlenstoff des Oleum terebinthinae verbindet sich wahrscheinlich mit dem Schwefel und Phosphor der beiden Salze, und so entstehen Flecke von heller oder dunkler Farbe, je nach der Quantität der enthaltenen Kohle. — Die so erzeugten Flecke sind in kalter Salpetersäure nicht löslich, während die arsenikalischen verschwinden, sobald sie mit dieser Säure in Berührung kommen. Um die Flecke der Herrn Flandin und Danger aufzulösen, muss die Salpetersäure durch Hitze unterstützt werden; selbst dann müssen sie von der Oberfläche der Platte mit einem Glasstabe abgeschabt werden; überdiess ist die Behauptung ganz falsch, dass diese Flecke, wenn sie mit Salpeter- und Salzsäure behandelt werden, bei der Prüfung mit salpetersaurem Silber, wie die Arsenikflecke, einen ziegelrothen Niederschlag geben. — Doch ich will noch weiter gehn, und des Beweises halber, ihre Identität mit Arsenikflecke annehmen. Nun mögen jene Herrn erklären, wie sie dieselben

erhalten, und ob sie durch den Zusatz ihrer Salzverbindung zu organischen Substanzen, die nachher mit Salpetersäure verkohlt werden, erzeugt werden können? Gewiss nicht! und zwar aus dem Grunde, weil der Sauerstoff der Salpetersäure die schwefelige und phosphorige Säure bald in Schwefelsäure und Phosphorsäure umwandeln wird.

Schwefelflecke.

Die vom Schwefel mittelst des Marsh'schen Apparats erzeugten Flecke sind gelb und undurchsichtig; sie haben nicht die mindeste Aehnlichkeit mit den arsenikalischen, und so ist es unmöglich, hier einen Irrthum zu begehn. Sie lösen sich schnell in Salpetersäure auf, und ändern sich dabei in schwefelige Säure um.

Phosphorflecke.

Sie haben eine glänzend braune Farbe und zerfliessen; denn, wenn sie eine kurze Zeit der Luft ausgesetzt bleiben, so verwandeln sie sich durch den Sauerstoff derselben in Phosphorsäure.

Brom- und Jodflecke.

Brom, in den Marsh'schen Apparat gebracht, kann wohl Flecke erzeugen, aber ihre ausserordentliche Flüchtigkeit macht es unmöglich, sie auf eine Platte zu fixiren. Ebendasselbe gilt vom Jod. Obwohl nun diese Flecken nicht leicht für arsenikalische gehalten werden können, so giebt es doch noch andre, die nicht die gleichen Vortheile darbieten: von diesen will ich jetzt reden, und beginne also mit den:

Zinkflecken.

Sie können sich erzeugen, wenn die Reaktion im Innern des Apparats zu heftig ist, was immer eintritt, wenn man zuviel Schwefelsäure zugesetzt hat. Man erkennt dies aus der Stärke der Flamme. In diesem Falle werden kleine Theile schwefelsaures Zink von dem schnellen Strome des Gases mit fortgerissen und durch dasselbe zersetzt, so dass sich metallisches Zink in Flecke ablagert. Diese Erscheinung wurde zuerst durch die Kommission des Instituts beobachtet, als Herr Damas vorschlug, Asbest in einen bestimmten Theil der Röhre einzubringen, um

den Durchgang jenes Salzes zu verhindern. Zinkflecke, erzeugen sich in der Regel, wenn der Marsh'sche Apparat durch Salzsäure in Thätigkeit gesetzt wird.

In der That ist es ein unglücklicher Einfall von Herrn Devergie, diese Säure als die passendste für den Marsh'schen Apparat anzuempfehlen, und ich könnte, um meine Behauptung zu beweisen, den Vorfall anführen, der sich vor nicht langer Zeit im Departement de l'Arrière ereignete. — Wie aber auch die Zinkflecke sich erzeugen mögen, so haben sie doch in ihrem Aeussern eine grosse Aehnlichkeit mit denen des Arseniks: doch können folgende Merkmale dazu dienen, um jeden Zweifel darüber zu entfernen: —

1. Sie werden durch die Hitze eines brennenden Stromes von Wasserstoffgas nicht verflüchtigt.
2. Wenn man zu einer Auflösung derselben in Salpetersäure einige Tropfen Salzsäure setzt, und das Gemenge dann bis zur Trockenheit abdampft, so bildet sich unter der Einwirkung des salpetersauren Silbers kein ziegelrother Niederschlag.
3. Ihre Auflösung in Salpetersäure giebt mit Schwefelwasserstoff keinen gelben Niederschlag.

Antimonflecke.

Oxygenirte Antimonverbindungen erzeugen, in den Marsh'schen Apparat eingebracht, Flecke, von denen ich bereits gesprochen habe; sie haben eine glänzend braune Farbe, und sind nicht sublimirbar; die Ursache, wesshalb sie, einem brennenden Strom von Wasserstoffgas ausgesetzt, verschwinden, ist oben auseinandergesetzt worden, zugleich mit der Methode, durch welche man sie wieder hervorrufen kann.

Die Platte, die ich Ihnen hier zeige, ist mit Flecken bedeckt, die man aus dem Urine einer Frau, welche täglich nach Verordnung grosse Dosen des Brechweinsteins eingenommen, dargestellt hat. Sie lösen sich leicht in Salpetersäure auf, und die abgedampfte Solution hinterlässt ein Residuum, welches ganz aus antimoniger Säure besteht. Dieser Rückstand, obwohl in Wasser unlöslich, löst sich durch den Zusatz von Salzsäure leicht auf, und wenn man dann diese Solution mit Schwefelwasserstoff behandelt, so erhält man einen rothen Niederschlag von Schwefelanti-

monhydrat. — Dadurch, dass man eine oxygenirte Antimonverbindung dem Einflusse des Marsh'schen Apparats unterwirft, kann man einen metallischen Ring erhalten, welcher, anstatt sich etwas vor dem Asbeste abzulagern, gerade an der Stelle gefunden wird, wo sich diese Substanz befindet; eine bestimmte Menge des Metalls wird sich sogar im Asbeste selbst verdichten. — Endlich giebt auch eine Sulation von Antimonflecken in einer Mischung von Salpeter- und Salzsäure, wenn man sie abdampft, kein Residuum, welches einen ziegelrothen Niederschlag mit salpetersaurem Silber erzeugen könnte; im Gegentheil, es findet gar keine Reaktion statt. — Noch viele andere Metalle können unter denselben Umständen Flecke erzeugen; so sind z. B. diese Platten hier mit Auflösungen einiger Metalle bedeckt. Wenn ich nun eine Wasserstoffflamme auf irgend eine von diesen richte, so zersetzt sich das Salz und das Metall wird abgelagert. Auf diesem Wege können wir Kupfer-, Blei-, Silber-, Gold- und Platinflecke erhalten.

Es bleibt mir nur noch übrig, mein Herrn, eine andere Art von Flecken zu beschreiben, welche man leicht darstellen kann, wenn man, anstatt einer Porzellauplatte, eine gewöhnliche irdene gegen die Flamme hält. Dies ereignete sich vor Kurzem, und veranlasste die Untersuchenden, ein falsches Urtheil zu fällen. —

Die Flecke, die ich hier meine, sind Bleiflecke, und erzeugen sich durch die Zersetzung der die Platte überziehenden Glasur, die eine grosse Quantität Bleioxyd enthält. Der brennende Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff des Bleioxyds, und das Metall scheidet sich in der Gestalt brauner Flecke aus. Wir sehen hieraus, dass irdene Platten nicht gebraucht werden dürfen; doch kann auch dieselbe Wirkung durch eine zu intensive Flamme hervorgebracht werden.

Sechste Vorlesung.

Meine Herrn!

In meiner letzten Vorlesung habe ich Ihnen meine Modifikation des Marsh'schen Apparats, so wie die Methode, Arsenik-

flecke und einen metallischen Ring zu gleicher Zeit zu erhalten, auseinandergesetzt und suchte Ihnen darzuthun, auf welche Weise man Arsenikflecke von allen andern, namentlich solchen, die durch verkohlte thierische Substanzen erzeugt werden, unterscheiden kann. Diese letzteren sind nach meinen Beobachtungen sehr wenig in Salpetersäure löslich, und selbst, nachdem sie mehrere Stunden lang der Säure ausgesetzt waren, bleiben noch Spuren von ihnen zurück. Um diese Thatsache zu beweisen, lege ich Ihnen hier diese mit solchen Flecken bedeckte Platte vor, die zwölf Stunden lang mit Salpetersäure in Kontakt waren; dennoch sind sie noch nicht verschwunden. Endlich erläuterte ich Ihnen die Möglichkeit, durch die Wirkung einer reinen Wasserstoffflamme auf irdene Platten Flecke zu erzeugen. Diese letzteren kann man nicht mit den arsenikalischen verwechseln, denn sie entbehren alles Glanzes und sind nicht im Geringsten sublimirbar.

Ich habe zuletzt von den Antimonflecken gesprochen; doch kann ich nicht fortfahren, ohne ein Paar Worte über die zu sagen, die aus einer Mischung von Arsenik und Antimon bestehen. Dazu bestimmt mich noch besonders ein Schreiben, in welchem ich befragt werde, wie ich wohl Flecke, die aus Zink und Arsenik bestehen, unterscheiden könnte. Ich muss bekennen, dass mir dies nie vorkam, doch kam mir der Brief ganz gelegen. Gleich nachdem ich ihn gelesen hatte, dachte ich über die Mittel nach, die man in einem solchen Falle anzuwenden hätte, und ersann folgendes Verfahren, welches auch für eine Mischung aus Arsenik und Antimon passt.

Zuerst tröpfele ich auf die Flecke etwas Salzsäure, welche Zink und Antimon auflöst, ohne auf den Arsenik einzuwirken, den man auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmen sieht. Nach dieser Trennung wird die saure Solution bis zur Trockenheit abgedampft, und der erhaltene Rückstand ist ein Zink- oder Antimonchlorid. Wirkt auf die letzte dieser Verbindungen destillirtes Wasser ein, so entsteht ein weisser Niederschlag von Antimon-oxy-chlorid: dagegen löst sich das Zinkchlorid ohne irgend eine Reaktion auf. Endlich kann man auch die beiden Chloride durch die Methode unterscheiden, die ich oben, als ich von den Salzen im Allgemeinen sprach, angeführt habe. Wenn das Arsenik von der sauren Auflösung getrennt ist, so kann man es sogleich entdecken, wenn man es in Arseniksäure umändert,

und dann mit salpetersaurem Silber prüft, worauf sich jener oft erwähnte ziegelrothe Niederschlag bildet.

Meine Herrn! die Geschichte der Flecke ist noch nicht vollständig; sie wird dies erst, wenn alle Metalle studirt worden sind. Ich werde nun die zahlreichen Einwürfe betrachten, die man gegen meine neue Verfahrungs-methode erhoben hat, und deren wichtigster, wie ich bereits erwähnt habe, von mir selbst ausgegangen ist. Ich befragte mich nämlich, ob das Gift nicht in den Reagentien enthalten sein könnte, anstatt in der verdächtigen Masse selbst? Zweitens, ob das in einer Leiche aufgefundenene Arsenik nicht von dem Erdreiche, in welchem dieselbe begraben lag, herrühren könnte? Der letzte Einwurf, der bei weitem schwerer zu widerlegen ist, aber selten oder nie vorkommt, war der folgende: — Man setze voraus, dass ein Individuum ein Klystier, welches arsenige Säure enthält, in den Mastdarm einer Leiche einspritzt oder das Gift selbst in festem Zustande einführt, um den Verdacht zu erregen, dass der Verstorbene einer Vergiftung mit arseniger Säure unterlag. Man denke sich einmal diesen Fall! Der Leichnam wird beerdigt, und 14 Tage nachher berichtet jenes Individuum, welches das Gift einführte, dass der Verstorbene vergiftet worden sei. Die Gerichtspersonen lassen nun den Körper wieder ausgraben, und man findet Arsenik in der Leber, den Lungen, der Milz u. s. w.

Dies ist es, was ich die Imbibitionsfrage nenne, über welche ich noch viel werde zu sagen haben; denn sie ist ausserordentlich schwierig. Ich werde nun zuerst den Einwurf näher betrachten, welcher die

Unreinheit der Reagentien anbetrifft.

Was für Reagentien benutzen wir? — Zink, Wasser, Schwefelsäure, Salpetersäure und Salpeter.

Nichts kann leichter sein, als die Reinheit der drei ersten zu beweisen, was durch eine sehr einfache Operation geschieht; man bringe sie in den Marsh'schen Apparat, und wenn das sich entwickelnde Gas nach einer oder zwei Stunden keine Spur von Arsenik absetzt, so kann man sicher schliessen, dass keine von diesen Substanzen das Metall enthält; findet das Gegentheil statt, so müssen diese Reagentien durch andere ersetzt werden, oder man muss mit ihnen abwechseln, bis kein Arsenik sich mehr

bildet: in diesem Falle kann man sicher sein, dass die zuletzt ausgetauschte Substanz arsenikhaltig war: z. B. vorausgesetzt, eine Mischung von Zink, Wasser und Schwefelsäure hätte Arsenikflecke ergeben; so wird man nun den Apparat auswaschen, und eine andere Quantität desselben Zinks und Wassers mit frischer Schwefelsäure einbringen: erzeugen sich nun keine Flecke, so kann man mit Recht schliessen, dass die erste Quantität Schwefelsäure Arsenik enthielt. Dasselbe gilt vom Zink und vom Wasser; nur hüte man sich in allen diesen Fällen, mit einer zu starken Flamme zu operiren.

Reinheit des Zinks.

Ganz irrthümlich ist die Behauptung, dass alles im Handel vorkommende Zink arsenikhaltig sei. Unglücklicherweise ist diese Idee grossentheils durch den Gebrauch der Salzsäure anstatt der Salpetersäure die überwiegende geworden. In diesem Falle bilden sich in der Regel Zinkflecke, durch die Zersetzung des Chlorids. Dagegen erzeugen sich bei der Anwendung der Schwefelsäure keine Flecke, wenn nicht die Flamme eine zu bedeutende Länge hat. Dies ist wenigstens Herrn Dumas Meinung. In einer Unterredung, die ich vor Kurzem mit ihm hatte, fragte ich ihn, wesshalb ich wohl niemals diese so viel besprochenen Flecke erhielt? und er erwiederte mir, dass es bloss daher rühre, dass ich nur eine sehr kurze Flamme anwendete. — Die Kommission der königl. Akademie der Wissenschaften hat viele Versuche angestellt, um die Richtigkeit meiner Behauptung in Betreff des arsenikfreien Zustandes des verkäuflichen Zinks zu prüfen; wenn Sie indess von der Reinheit des Zinks, welches Sie anwenden, noch sicherer überzeugt sein wollen, so mögen Sie folgendes Verfahren anwenden. Sie schmelzen das Metall in einem hessischen Tiegel, und setzen in Intervallen kleine Mengen salpetersaures Kali hinzu: das Gemenge muss dann fortwährend umgerührt werden, bis es vollkommen homogen erscheint. Nach der Abkühlung löst man die Masse in reinem destillirtem Wasser auf, filtrirt und dampft sie bis zur Trockenheit ein. Endlich setzt man zum Residuum Schwefelsäure hinzu und unterwirft es dem Marsh'schen Apparate. Der Zweck dieses Verfahrens ist der, alles Arsenik, das etwa in Verbindung mit dem Zink sein könnte, vermittelst des während der Zersetzung des Sal-

peters sich entwickelnden Sauerstoffs in Arseniksäure umzuändern; die so gebildete Arseniksäure verbindet sich sogleich mit einem Theile des Kali zu löslichem arseniksauren Kali. Wenn man also Wasser zusetzt, so wird es aufgelöst, und da es ein fixes Salz ist, durch die zur Evaporation der Flüssigkeit angewandte Hitze nicht verflüchtigt, sondern bleibt im Gefässe zurück. Man setzt dann Schwefelsäure hinzu, um sowohl den Rückstand aufzulösen, als auch gleichzeitig die arsenige Säure frei zu machen, die man nun durch den Marsh'schen Apparat leicht entdecken kann.

Reinheit des Wassers.

Zu allen unsern Experimenten ist die Anwendung des Wassers nöthig: es muss stets destillirt und sodann durch den Marsh'schen Apparat geprüft werden, wobei man Sorge tragen muss, nur vollkommen reines Zink und Schwefelsäure anzuwenden. Wenn sich dann keine Flecke bilden, so kann man an seiner Reinheit, in so fern hier von Arsenik die Rede ist, nicht mehr zweifeln.

Reinheit der Schwefelsäure.

Wie diese Säure gewöhnlich im Handel vorkommt, kann sie mitunter arsenige Säure enthalten; doch trifft sich dies nur sehr selten. Das Vorhandensein des Giftes kann dann leicht auf folgende Weise konstatirt werden.*) Man erhält zuweilen durch

*) Die Schwefelsäure findet sich im Handel niemals rein; sie enthält selten Arsenik, in der Regel Schwefelblei und Schwefelkalk, welche beide leicht durch Destillation getrennt werden können. Die Schwefelsäure enthält aber noch andere Verbindungen, die durch Destillation nicht abgeschieden werden können; dies sind Kombinationen von Sauerstoff und Azot; und wir wissen, dass darin eine Kombination von Stickstoffoxyd mit Schwefelsäure vorkommt, welche sich bei derselben Temperatur, wie die Schwefelsäure selbst verflüchtigt; sehr wahrscheinlich bildet die salpetrige Säure ein andres flüchtiges Sulphat ähnlicher Natur. Die deutschen Chemiker haben diese letzte Verunreinigung benutzt, um reinen Stickstoff zu gewinnen und zugleich die Schwefelsäure zu reinigen; man erreicht dies durch Kochen über einer bestimmten Menge schwefelsauren Ammoniaks; das Ammoniak wird zersetzt, sein Wasserstoff verbindet sich mit dem Oxygen der Stickstoffverbindung zu Wasser, während das Azot gas-

die Zersetzung von arsenikhaltigem Eisen Schwefelkies; der Schwefel, der sich während der Operation verflüchtigt, verbindet sich mit einer bestimmten Menge Arsenik, die zu gleicher Zeit dampfförmig wird: wenn demnach dieser Schwefel zur Fabrikation der Schwefelsäure benutzt wird, so bildet sich zusammen mit dieser arsenige Säure.

Der Marsh'sche Apparat ist gewiss das sicherste Mittel, das Arsenik zu entdecken; dennoch kann, wenn die Quantität des Giftes nicht ausserordentlich gering ist, Schwefelwasserstoffgas hinreichend sein. Wenn man dies Reagens benutzt, ist es nur nothwendig, die Säure in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte Flasche zu giessen, und sie ein paar Minuten lang zu schütteln: dann bildet sich schnell ein Sesquisulphuret von Arsenik, aus dem man das Metall leicht gewinnen kann.

Man hat noch einen Einwurf gemacht und gesagt, dass, wenn man auch die Reagentien durch den Marsh'schen Apparat prüft, wozu man nur kleine Quantitäten zu nehmen pflegt, man doch bei legalen Untersuchungen zuweilen in die Nothwendigkeit versetzt wird, mehrere Kilogramme Schwefelsäure, Salpeter und Salpetersäure anzuwenden, und dass, wenn nur sehr geringe Quantitäten Gift in den Reagentien vorhanden sind, dies nur durch die Untersuchung so bedeutender Mengen entdeckt werden könne.

Um diesem letzten Einwurfe zu begegnen, muss ich vorläufig von der

Reinheit der Salpetersäure

sprechen. — Salpetersäure kann niemals arsenige- oder Arseniksäure enthalten, vorausgesetzt, dass sie über salpetersaurem

förmig entweicht und auf die gewöhnliche Weise gesammelt werden kann. Die Herrn Pelletier und Caventou haben entdeckt, dass Brucin ein sehr sensibles Reagens gegen den kleinsten Gehalt von salpetrigsauren oder salpetersauren Verbindungen in der Schwefelsäure sei: sind diese nämlich vorhanden, so nimmt die Flüssigkeit eine schöne rothe Farbe an, während, wenn die Schwefelsäure rein ist, nur eine gelbe Farbe entsteht. Guerin hat zu demselben Zwecke die Anwendung des Narcotins empfohlen; es ist noch sensibler als das Brucin, besonders wenn die Säure durch die Hinzufügung einer kleinen Menge Wassers erhitzt worden ist. —

Pelouse: Lect. Dec. 7.

Silber destillirt worden ist. Denn enthielte die Salpetersäure Arseniksäure, so würde sich bei der Destillation sogleich arseniksaures Silber bilden, welches als festes Salz auf dem Grunde der Retorte zurückbleiben würde.

Was würde aber geschehen, wenn wir, anstatt der Arseniksäure, arsenige Säure hätten? In diesem Falle würde sich wieder arseniksaures Silber bilden, denn sobald die Salpetersäure erhitzt wird, verwandelt sich die arsenige Säure in Arseniksäure, die sich sofort mit dem Silber verbindet.

Daraus schliessen wir, dass in allen Fällen von gerichtlicher Untersuchung die anzuwendende Salpetersäure auf diese Weise destillirt sein müsse. Ich bemerke jedoch, dass ich noch niemals im Stande war, die Gegenwart von Arsenik in irgend einer der zahlreichen Arten von Salpetersäure, die ich untersucht habe, zu entdecken.

Nachdem nun das Nichtvorhandensein von Arsenikverbindungen in der so destillirten Salpetersäure einmal bewiesen ist, muss ich Ihre Aufmerksamkeit auf einen Prozess richten, wodurch wir zugleich die

Reinheit grosser Quantitäten von Salpeter und von Schwefelsäure dathun.

Ich habe bereits angeführt, dass Salpeter niemals eine Arsenikverbindung enthält: indess wir wollen einmal diese Annahme gelten lassen. Ich werde nun zwei Experimente zu gleicher Zeit machen, um das eine mit dem andern zu vergleichen. — Hier sind zwei weite Porzellankapseln; in jede lege ich einen Kilogramm Salpeters, und einen halben Kilogramm vollkommen reiner Schwefelsäure: zu der in der zweiten Kapsel enthaltenen Mischung setze ich aber einige Tropfen von unserer Solution der arsenigen Säure. In beiden Fällen erzeugt sich durch die Entwicklung von Salpetersäure eine grosse Quantität weisser Dämpfe. Die beiden Kapseln müssen dann so lange erhitzt werden, bis keine Salpeter- oder salpetrige Säure mehr entweicht, dann lässt man sie abkühlen, und setzt zu jeder so erhaltenen Salzmasse etwas destillirtes Wasser hinzu; sie müssen nun, um die letzten Portionen der Salpeter- und salpetrigen Säure auszutreiben noch einmal erwärmt werden. Alsdann haben wir in beiden Kapseln eine Masse von schwefelsaurem Kali, mehr eine Flüssigkeit von

einer gewissen Konsistenz, welche nun abgegossen und sorgfältig bei Seite gestellt werden muss; nun setzt man, um die in der Salzmasse befindlichen löslichsten Verbindungen aufzulösen, eine hinreichende Quantität destillirten Wassers hinzu. Die so erhaltene Solution wird mit der zuerst abgegossenen Flüssigkeit vermischt, und dies Gemenge dem Einflusse des Marsh'schen Apparats unterworfen, wodurch das Arsenik, wenn welches in dem Kilogramme Salpeter enthalten ist, sicherlich entdeckt werden wird. — Sollten Arsenikflecke von einer Probe Salpeter entstehen, so muss diese sogleich zurückgelegt und andere Sorten geprüft werden, bis man dies Resultat nicht mehr erhält. Doch ich wiederhole es, ich bin nie im Stande gewesen, arsenikhaltiges Nitrum im Handel aufzutreiben, obwohl ich eine Menge Sorten untersucht habe. — Sie werden die Resultate dieser beiden Versuche noch vor dem Schlusse dieser Vorlesung wahrnehmen, während dessen ich eine andre Frage erörtern werde, nämlich die des

Erdreichs der Kirchhöfe.

Aus der Erde eines Begräbnissplatzes hat man Arsenik erhalten. Was für medizinisch-gerichtliche Schlüsse können nun daraus gefolgert werden? — In einigen französischen Departements pflegen die Pächter ihren Weizen, ehe sie ihn aussäen, mit arseniger Säure zu präpariren. Es ist demnach nicht ganz ohne Grund anzunehmen, dass, wenn ein Leichnam fünf oder sechs Monate lang unter der Erde gelegen hat, er an einigen Stellen mit arsenikhaltigem Erdreiche in Berührung gekommen sei, und folglich einen Theil des Giftes imbibirt oder auf sonst einem Wege aufgenommen haben könne; glücklicherweise aber kann dies nicht der Fall sein. — Wenn arsenige Säure mit dem Boden in Berührung kommt, so verbindet sie sich mit dem stets darin enthaltenen Ammoniak zu arsenigsaurem Ammoniak; dieser Prozess wird selbst stattfinden, wenn der Boden bloss feucht ist. Doch das so gebildete arsenigsaure Ammoniak wird bald mit Kalkverbindungen in Berührung kommen, welche es zersetzen, und mit demselben unlösliche arseniksaure Kalkerde bilden. Dies wird, denke ich, deutlich genug erklären, warum einige Stellen eines und desselben Bodens arsenikhaltig sein können und andre nicht. Ich war sehr überrascht, als ich zum ersten Male das erwähnte Resultat fand, und um mich darüber zu vergewissern, liess ich

mir 50 Kilogramm Erde aus dem Departement der Somme kommen, wo, wie ich zuvor erwähnte, eine grosse Quantität arseniger Säure zur Präparation des Weizens verbraucht wird. In dieser Erde fand ich eine Menge arseniksauren Kalks; ich war überzeugt, dass diese Verbindung sehr schnell entsteht, denn in einer Probe, die mir schon 14 Tage nach der Aussaat übersandt worden war, fand ich arseniksauren Kalk, aber keine Spur von arseniger Säure.

Es fragt sich nun, kann diese unlösliche Arsenikverbindung in einen Leichnam gelangen, wenn sie erst den Sarg und die Gewänder, welche die Leiche einhüllen, zu durchdringen hat? Dies ist gewiss unmöglich, und schon die Voraussetzung widerstrebt dem gesunden Verstande. Dennoch kann man sehen, wie mächtig die Einbildungskraft mancher Leute ist; in dem Mémoire des Herrn Raspail lese ich folgende Behauptung: — „Ein Quadratcentimeter grün gefärbten Papiers auf die einen Sarg bedeckende Erde gelegt, wird eine hinreichende Menge Arsenik erzeugen, um einen Leichnam vom Kopf bis zu den Füßen zu imprägniren.“

Dies ist gewiss eine kühne Behauptung, die mir natürlicher Weise die Frage abnöthigte, was ein Centimeter sei? und was das für eine mächtige Arsenikverbindung sein könne, mit welcher das Papier gefärbt ist? Ein Centimeter ist nicht ganz ein halber Zoll, und dieser halbe Quadratzoll Papier ist mit arsenigsaurem Kupfer (oder Scheeleschem Grün), einer unlöslichen Verbindung, gefärbt, und kann nicht mehr als $\frac{1}{10,000}$ Gran des Giftes auf seiner Fläche enthalten. Vorausgesetzt auch, dieses Arsenit löste sich selbst vom Papiere ab, ist es dann wohl möglich anzunehmen, dass es seinen Weg in einer geraden Linie durch den Sarg und die Leichengewänder nehmen, endlich in den Körper dringen, und diesen „vom Kopf bis zu den Füßen imprägniren“ wird? Das heisst doch wahrhaftig die Einbildung zu weit treiben! Ich muss Ihnen sagen, dass ich Versuche angestellt habe, die mich gerade zu ganz entgegengesetzten Resultaten geführt haben.

Ich vergrub eine menschliche Leber, ohne sie in ein Behältniss zu legen, ja ohne sie überhaupt mit irgend etwas einzuhüllen; die Erde, in welche ich sie legte, war vorher mit einer Solution von arseniger Säure angefeuchtet worden, und fünf oder sechs Tage später goss ich noch etwas von der Auflösung auf die bedeckende

Erde. Nach kurzer Zeit grub ich die Leber aus, unterwarf sie einer genauen Analyse, war aber nicht im Stande, die leiseste Spur von Arsenik zu entdecken. Dies Resultat lässt sich auch leicht erklären; die arsenikhaltige Flüssigkeit geht nämlich nicht in einer geraden Linie nach unten, sondern verbreitet sich nach allen Richtungen hin, indem sie, wie oben erwähnt wurde, arsenigsaures Ammoniak, und später unlösliche arseniksaure Kalkerde bildet.

Vorausgesetzt nun, eine bestimmte Quantität arseniger Säure ist mit der Leber in Kontakt gekommen, so können doch nur die äussern Theile mit dem Gifte getränkt sein, denn ohne Leben ist keine Absorption denkbar; folglich wird in einem solchen Falle kein Arsenik in dem Innern dieses Organs angetroffen werden.

Herr Devergie behauptet, entgegengesetzte Resultate erhalten zu haben; doch bitte ich Sie zu bemerken, dass mein Verfahren von dem seinigen bedeutend abweicht; er legte die mit Erde umgebene Leber in ein Glassgefäss; in diesem Falle war es unmöglich, dass das Gift mit der Leber nicht in Berührung kam. Die Solution musste nothwendig nach unten fast in einer geraden Linie dringen, und entwich dann durch ein im Boden des Gefässes angebrachtes Loch.

Meine Herrn! Ich bin nun zu einer andern wichtigen Untersuchung gelangt, welche ich die

Imbibitionsfrage

nenne. — Es nimmt mich in der That Wunder, dass die Männer der Wissenschaft nicht mehr Aufmerksamkeit darauf verwendet haben, zumal dieser Gegenstand die lebhaftesten Widersprüche hervorgerufen hat.

Welches sind die nothwendigen Bedingungen, unter welchen Imbibition stattfinden kann? Permeable Gewebe und eine Flüssigkeit; wenn also die arsenige Säure in festem Zustande eingeführt wird, so wird die Imbibition nur sehr allmählig vor sich gehn und sich nur wenig ausbreiten. Ist aber das Gift aufgelöst, z. B. in einem Klystier der Leiche beigebracht worden, so werden wir nach einer bestimmten Zeit Leber, Milz, Nieren u. s. w. inficirt finden.

Wir wissen, dass ein kaustisches Gift, 24 Stunden nach

dem Tode in den Körper gebracht, keine Irritation in den Organen mehr hervorruft, während, wenn nur eine Stunde nach dem Tode verflossen ist, eine Irritation erfolgt, die jedoch bei weitem schwächer, als im lebenden Organismus sein wird. Uebrigens verbreitet sich das Gift, in den Fällen von Imbibition mit grosser Gleichförmigkeit, während es, wenn Absorption stattfindet, in allen Theilen zu gleicher Zeit erscheint. Es leuchtet mithin ein, dass, wenn wir einen Verdacht auf Imbibition haben, wir zuerst die Eingeweide auf das Genaueste untersuchen müssen, um den Weg, den das Gift genommen hat, zu verfolgen; wir müssen aber die Organe auf eine ganz besondere Weise untersuchen, die äussern und innern Theile der Leber von einander sondern und uns so überzeugen, ob das Gift in die Tiefe gedrungen, oder bloss an der Oberfläche geblieben sei; ist das letztere der Fall, so können wir mit Bestimmtheit versichern, dass bloss Imbibition, aber keine Absorption stattgefunden habe.

Ich zeige Ihnen hier den Leichnam einer Frau, in welchen man eine Solution von schwefelsaurem Kupfer eingespritzt hat. Ich habe dieses Salz absichtlich gewählt wegen der blauen Farbe, welche es den Theilen, mit denen es in Berührung kommt, mittheilt, und so einen schlagenden Beweis für die Gleichförmigkeit liefert, mit welcher das Gift imbibirt wird.

Die in den Magen eingespritzte Solution hat die Gewebe dieses Organs durchdrungen, und imbibirt allmählig fortschreitend andere permeable Theile, und zwar, wegen der abhängigen Lage des Körpers vorzugsweise ihre unteren Flächen. Sie sehen, wie die unteren Parthien des Magens, der Leber, der Därme, des Mesenteriums und der Lungen blau erscheinen, während die oberen Theile nicht die mindeste Veränderung darbieten. Es ist wohl überflüssig hinzuzufügen, dass wir nur aus den gefärbten Theilen Kupfer darstellen können, nicht aus den andern; eben dasselbe würde sich ergeben, wenn man arsenige Säure einspritzte, nur würde das Resultat nicht so in die Augen springend sein.

Setzen wir nun voraus, arsenige Säure sei in den Mastdarm einer Leiche eingeführt worden; in diesem Falle wird die Imbibition nur sehr allmählig erfolgen, und es wird nöthig sein, den Verdauungskanal mit der grössten Aufmerksamkeit zu untersuchen. Ist das Gift zwei bis drei Stunden nach dem Tode des Individuums

eingeführt worden, so wird man in den das Gift umgebenden Theilen Spuren von Entzündung finden, zuweilen sogar eine wahre Ecchymose; doch weiter erstreckt sich der Anschein von Entzündung nicht.

Dies Gift aber, auf demselben Wege während des Lebens eingebracht, würde eine heftige Entzündung hervorbringen, die sich durch die ganze Länge des Verdauungskanals erstreckt; ja bei hinreichender Quantität des Giftes würden sich sogar Brand-schorfe vorfinden.

Aus Allem, was ich in Bezug auf die Imbibition gesagt habe, ergiebt sich also, dass wir uns in allen solchen Fällen ebenso wohl durch physiologische wie durch chemische Versuche müssen leiten lassen. Ich muss jedoch bemerken, dass es schwer sein würde, von diesem Gebrauch zu machen, wenn der Körper bereits in Verwesung übergegangen ist. Der untersuchende Arzt hat dann die während des Lebens des Individuums beobachteten Symptome zu erforschen, und diese, zusammengehalten mit den Resultaten eines tüchtigen Inquirenten, können dann vielleicht die Wahrheit der Sache herausstellen.

Meine Herrn! Bevor wir schliessen, will ich Ihre Aufmerksamkeit noch auf die Resultate zweier Experimente, die wir vor kurzem begonnen, und in Ihrer Gegenwart fortgesetzt haben, hinlenken. Aus dem Kilogramm Salpeter, zu welchem wir nur zwei Tropfen der arsenikhaltigen Solution zusetzten, erhalten wir nun charakteristische Flecke, während aus dem zweiten Kilogramm Salpeter nur Wasser sich erzeugt und an die Porzellankapsel abgesetzt hat; und Den möchte ich sehn, der selbst nach noch längerer Fortsetzung des Experiments auch nur die leiseste Spur von Arsenik auffinden könnte.

Siebente Vorlesung.

Meine Herrn!

Wenn schon die Untersuchung der Reinheit oder Unreinheit der Reagentien des arsenikhaltigen Erdreichs, und die Lösung

des Problems, wie man entdecken könne, dass arsenige Säure nach dem Tode in den Verdauungskanal eingeführt worden sei, von Interesse war, so wird dies um so grösser werden, wenn wir zu der

Frage vom normalvorhandenen Arsenik

übergehn. — Zwei Jahre sind es her, als Herr Couerbe in einem Laboratorium und in Gegenwart der Herrn Lesueur und Barruel das normale Vorhandensein von Arsenik in den menschlichen Knochen behauptete; im Oktober 1839 wiederholte Herr Couerbe diese Behauptung nur etwas verändert. Er sagte nämlich, Arsenik entwickle sich während der Fäulniss der Knochen.

Die erste dieser Behauptungen gründete sich auf folgenden Versuch: — Herr Couerbe unterwarf etwas phosphorsauren Kalk, der lange Zeit ohne Sorgfalt in einem Laboratorium aufbewahrt worden war, der Einwirkung des Marsh'schen Apparats und erhielt dabei in der That Arsenikflecke. Um die Resultate der von diesem Herrn angestellten Experimente zu verificiren, machte ich einige Analysen von Knochen, die ich aus den anatomischen Sälen erhielt und gewann aus diesen Arsenik, welcher von den Herrn Boussy, Chevalier und Dumas berücksichtigt wurde. Somit war ich von der normalen Existenz des Arseniks in den menschlichen Knochen überzeugt, und machte dies sogar als eine ausgemachte Sache bekannt. Ich hatte die Idee, diesen Gegenstand noch weiter zu verfolgen, bereits ganz aufgegeben, als ich im vergangenen November eine Reihe von Versuchen, die sich auf den normalvorhandenen Arsenik bezogen, vor einer Kommission der königl. Akademie der Wissenschaften anzustellen hatte.

Meine Experimente wurden genau auf dieselbe Weise, wie früher ausgeführt; allein zu meinem grössten Erstaunen war ich nicht im Stande, eine Spur von Arsenik zu entdecken, und nach einigen fruchtlosen Versuchen sah ich mich genöthigt, einen Aufschub von acht Tagen zu erbitten, der mir sogleich zugestanden wurde. Während dieser Zeit machte ich zahlreiche Analysen, doch sämmtlich ohne Erfolg; ich konnte in keinem der zu diesem Ende gesammelten Knochen Arsenik auffinden. Wie sollte ich nun das Resultat meiner frühern Experimente damit zusammen-

reimen? Ich war von der grösstmöglichen Reinheit aller meiner Reagentien überzeugt, nicht so aber von der Reinheit des von Herrn Couerbe angewandten phosphorsauren Kalks; endlich dachte ich daran, dass die Knochen, welche ich damals untersucht hatte, von Individuen gewesen sein konnten, die mit Arsenik behandelt worden waren (wie es z. B. im Hospital St. Louis der Fall ist), oder auch dass sie von Personen herrührten, welche Brod gegessen hatten, dessen Weizen mit arseniger Säure präparirt worden war. Dennoch war ich sehr verwundert, und wusste nicht, was ich denken sollte.

Ich verschaffte mir nun zunächst die Gebeine eines Mannes, der im Departement der Somme, wo jene Behandlung des Weizens gebräuchlich ist, gelebt hatte, und auch dort gestorben war; aber auch diese ergaben kein Arsenik. So war ich gezwungen, meine Meinung über diesen Punkt zu ändern, und nach zahlreichen andern Experimenten, übersandte ich der Akademie ein Memoire, welches noch nicht entsiegelt worden ist.

Aus dem hier Mitgetheilten geht also hervor, dass Arsenik im Normalzustande der Knochen nicht in diesen entdeckt werden kann; folglich sind alle Einwürfe, die auf einer solchen Behauptung beruhen, und zu Gunsten der Angeklagten erhoben werden, ohne allen Werth.

Die Herrn Flandin und Danger behaupteten einige Zeit nachdem ich meine Untersuchungen gemacht hatte, dass Arsenik in den Knochen, den Eingeweiden oder den Muskeln nicht entdeckt werden könne, wie fein auch die Reagentien seien, die man zu diesem Zwecke brauchte. Ist es aber möglich, wie es in einem von Herrn Couerbe veröffentlichten Briefe heisst, dass dies Metall sich während der Fäulniss der Weichtheile des Körpers bilden kann? Gewiss nicht! Die feinsten Untersuchungen haben dies nicht darzuthun vermocht, und ich will mich begnügen, hier nur ein Beispiel anzuführen, um die Behauptung dieses Herrn zu widerlegen.

Der Leichnam eines Mannes, den man in Verdacht hatte, mit arseniger Säure vergiftet worden zu sein, ward auf Befehl der Jury von Bourbon Vendée ausgegraben. Die Leiche befand sich in einem Zustande weit vorgeschrittener Fäulniss (sie hatte zehn Monate unter der Erde gelegen), als sie uns zur Untersuchung übersandt wurde, und trotz der Anwendung der feinsten

Mittel, gelang es uns doch nicht, eine Spur von Arsenik zu entdecken. Wäre nun die Behauptung des Herrn Couerbe, dass das Metall sich während der Fäulniss erzeuge, richtig, so würden wir es in diesem Falle bestimmt gefunden haben.

Wir werden nun die legal-medizinische Untersuchung der arsenigen Säure damit beenden, dass wir versuchen, die beiden letzten Einwürfe zu widerlegen. Der erste liegt in folgender Frage ausgesprochen: Kann man nicht Arsenik in einem Menschen finden, der eine Zeit lang Arsenik täglich als Heilmittel gebraucht hat? Ich kann Ihnen die Versicherung geben, meine Herrn, dass, wenn ein Individuum zwei Monate, oder nur sechs Wochen vor dem Tode den Gebrauch dieses Mittels ausgesetzt hat, auch nicht der kleinste Theil Arsenik an irgend einer Stelle der Eingeweide entdeckt werden kann; alles wird durch den Urin, Schweiss und Stuhlgang enleert worden sein. Vorausgesetzt aber, ein solcher Fall käme wirklich vor, so kann der Chemiker nur bestimmt erklären, dass Arsenik im Körper vorhanden sei; und sollten die Richter genau zu wissen wünschen, ob er hier eine Vergiftung annehme oder nicht, so muss er den Arzt, der den Verstorbenen während des Lebens behandelt hat, dabei zu Rathe ziehn. Erst wenn er so mit der Länge der Krankheit, den beobachteten Symptomen, dem Sektionsbefunde a. s. w. bekannt geworden ist, kann er es unternehmen, einen entscheidenden Schluss zu ziehn.

Der zweite Einwurf ist von Herrn Paillet bei dem Prozesse der Madame Laffarge erhoben worden, und kann leicht wieder vorkommen.

Herr Paillet wünschte zu wissen, ob der in dem Körper des Herrn Laffarge vorgefundene Arsenik nicht von den Mineralien, die täglich in seinen Oefen geschmolzen wurden, herzuleiten sei, nämlich ob das sich verflüchtigende Gift nicht von den Lungen während der Respiration resorbirt worden sein könnte; dieser Einwurf ist lebhaft besprochen worden; doch ist er ohne allen Werth und leicht zu widerlegen.

Erstens nämlich konnte man in den Mineralien, die in den Oefen von Glandier gebraucht wurden, keinen Arsenik finden; doch zugegeben auch, der Arsenik wäre mit denselben auf irgend eine Weise kombinirt gewesen, so ist es doch gewiss unmöglich, dass die Dämpfe eingeathmet werden konnten; denken wir nur

einmal an das Verfahren, welches man anwendet, das Metall zu gewinnen. Das Erz wird in einem weiten, auf einem hohen Ofen stehenden Gefässe stark erhitzt; die sich entwickelnden Dämpfe konnten auf Herrn Laffarge, der sich am Fusse dieses Ofens befand, keinen Einfluss haben; er war gewiss hundert Schritt von diesen Exhalationen entfernt, die doch keineswegs zu ihm hinab-, sondern im Gegentheil bis zu einer bedeutenden Höhe aufsteigen mussten. Will man selbst absurder Weise annehmen, dass eine kleine Quantität Arsenik eingeathmet worden sei, konnte dann wohl das Gift 58 Tage lang, während welcher Zeit er gar nicht in die Nähe seiner Oefen kam, im Körper zurück gehalten werden? Sicher nicht! Er würde gewiss längst mit dem Urin u. s. w. ausgeleert worden sein.

Jetzt glaube ich Alles gesagt zu haben, was in legaler Beziehung für die arsenige Säure, die wir nun genau studirt haben, von Wichtigkeit ist. Ich hoffe, Sie werden einigen Nutzen aus den Belehrungen, die ich mich bemüht habe, Ihnen zu geben, gezogen haben. Wir beginnen somit die

Symptome, welche mit arseniger Säure vergiftete
Menschen darbieten.

Die ersten und gewöhnlichsten Symptome sind Ekel, häufiges und reichliches Erbrechen, Schmerz im Epigastrium und zuweilen Durchfall, besonders in den Fällen, wo das Erbrechen nicht sehr reichlich ist. Ich kann hier nicht weiter gehn, meine Herrn, ohne Ihnen zu erklären, dass jeder Arzt Tadel verdient, der, wenn er zu einem mit den obigen Symptomen plötzlich erkrankten Menschen gerufen wird, nicht sogleich an eine Vergiftung denkt und die ausgebrochenen Massen fortschütten lässt.

Unglücklicherweise trifft es sich selten, dass man, wenn der Patient von hohem Range ist, den Verdacht einer Vergiftung fassen will, während der Arzt und die übrige Umgebung in niedern Ständen nur zu oft in solchen Symptomen entscheidende Symptome einer Vergiftung erkennen wollen. Indess fahre ich jetzt in der Beschreibung der Symptome fort. Bald treten Krämpfe und konvulsivische Bewegungen ein, verbunden mit Fieber und einer stechenden Hitze der Haut, und sind starke Dosen des Giftes verschluckt worden, so kann sich die Haut mit pustulösen Eruptionen bedecken, wobei der Durst auf's Höchste steigt; zu-

weilen wird der Patient kalt und unempfindlich, das Antlitz schwillt an, wird blau, das auffallendste Symptom ist aber die Störung der Cirkulation; Herz- und Pulsschlag werden ausserordentlich unregelmässig. Zuweilen setzen die Konvulsionen aus, und an ihre Stelle treten Ohnmachten oder eine trügerische Ruhe; der Körper bedeckt sich mit einem kalten Schweisse, der Puls sinkt allmählig, und endlich stirbt der Kranke an Erschöpfung. Doch ist der Verlauf keineswegs immer derselbe; der Tod erfolgt oft, während der Kranke eine Beute der heftigsten Symptome ist, die Furchtbarkeit der Konvulsionen steigt mehr und mehr bis zum letzten Augenblicke: ja man hat gesehen, dass der Körper, ganz wie in der asiatischen Cholera, eine blaue Farbe annahm; so geschah es mit Soufflard *), der eine sehr starke Dosis arseniger Säure genommen hatte.

Ein anderes Symptom, das auffallend ist, betrifft die Urinsekretion; die Quantität des entleerten Harns ist nicht immer beträchtlich, im Allgemeinen entleert der Kranke nur eine geringe Menge, die noch dazu arsenikhaltig ist. In vielen Fällen erscheint der Urin roth, mit Blut tingirt und wird unter Schmerzen entleert, wie es bei Herrn Laffarge der Fall war. Fast immer, besonders aber wenn kein Erbrechen oder Durchfall vorhanden ist, findet man arsenige Säure im Urin. Man hat noch einen andern Fall angeführt, der aber nur selten vorkommt. Ein Individuum hatte, wie man erfuhr, um acht oder neun Uhr Morgens arsenige Säure genommen, und vollzog noch seine gewöhnlichen Beschäftigungen bis drei oder vier Uhr Nachmittags, als es plötzlich erkrankte und zwei Stunden später ohne Erbrechen starb. Wir untersuchen nun

die beobachteten pathologischen Veränderungen.

Der Tod kann nach arseniger Säure erfolgen, ohne dass man im Darmkanal Spuren von Entzündung, Ecchymosen, Brand-schorfe und dgl. mehr findet. Dies ist aber der seltenere Fall; in der Regel sind die Befunde sehr evident; die Schleimhaut des Magens ist so wie der Oesophagus entzündet, einige Stellen im

*) Ein Gefangener, der um der Strafe des Gesetzes zu entgehen, während der Gerichtssitzung eine starke Quantität arseniger Säure verschluckte.

Magen haben ein braunes Ansehn, und die andern Theile des Verdauungskanal sind mehr oder weniger entzündet.

Wurde das Gift in Pulverform genommen, so finden sich zuweilen Ecchymosen und selbst Brandschorfe. So fand man im Magen der Therese Rigal etwa 50 Schorfe von der Grösse eines Nadelkopfes, obwohl sie fünf Tage lang fast fortwährend gebrochen hatte. In solchen Fällen wirkt die arsenige Säure als Kaustikum.

Das Herz zeigt in der Regel rothe Flecke, ähnlich den Ecchymosen, wie sie es in dem Herzen dieses mit arseniger Säure vergifteten Hundes sehn können. Dies, meine Herrn, sind die Befunde, mit deren Hülfe sie ohne die geringste Zögerung Folgendes zu behaupten im Stande sind: —

„In meiner Qualität als Chemiker habe ich das Gift, welches ich Ihnen hier zeige, dargestellt, und als Arzt habe ich die Symptome und die pathologischen Alterationen beobachtet, welche die Vergiftung mit arseniger Säure charakterisiren. Ich gebe mithin die Versicherung, dass eine solche Vergiftung stattgefunden hat.“

Wir haben nun noch zu untersuchen

Welche Behandlung in diesen Vergiftungszufällen die beste sein dürfte? — Man kann die Behandlung in zwei Perioden theilen; in der ersten muss man das Gift mit chemischen Agentien im Magen angreifen, und dann nach oben oder unten zu entleeren suchen. Die zweite Periode tritt dann ein, wenn man nicht zur rechten Zeit gekommen ist, um ein Gegengift anzuwenden, folglich Absorption erfolgt ist; und welche Mittel man auch zu Hülfe ziehen mag, der Kranke muss alsdann doch sterben.

Was nun die erste Periode anbetrifft, so müssen wir uns zunächst fragen, giebt es ein Antidotum gegen die arsenige Säure? Doch bevor wir diese Frage beantworten, werden Sie mir erlauben, Ihnen auseinander zu setzen, was man unter einem Antidotum zu verstehen habe.

Es ist dies eine Substanz, welche das Gift zu zersetzen, oder sich mit ihm in der Temperatur des Magens, oder selbst in einer noch niedrigeren so zu verbinden vermag, dass ein neues Produkt entsteht, welches keine deletere Wirkung auf den Organismus ausüben kann. Es giebt nun zwei Arten von Gegengiften; 1) diejenigen, welche jene deletere Eigenschaft des Giftes ganz aufheben; 2) die, welche jene Eigenschaft merklich verringern.

Die erstern bilden, durch was für eine Operation es nun sein mag, eine neue Substanz. Wenn z. B. ein Individuum eine gewisse Menge salzsaure Baryterde verschluckt hat, und man giebt ihm gleich hinterher schwefelsaures Natron, so werden sich neue Verbindungen erzeugen — schwefelsaure Baryterde, welche unlöslich und mithin unwirksam ist, und Chlornatrium.

Die letzteren verwandeln das Gift nicht in ein neues Produkt, sondern bilden mit ihm eine Verbindung, welche weniger eingreifend ist. Hat z. B. ein Mensch Sublimat genommen und man lässt ihn gleich darauf Eiweiss nehmen, so bildet sich eine neue Verbindung,*) die den Organismus weniger beeinträchtigt, aber doch noch deleter genug ist, um in Fällen, wo sie im Magen zurückbleibt, den Tod zu bedingen.

Nun frage ich noch einmal, giebt es ein Gegengift der ersten Klasse gegen arsenige Säure.

Leider, müssen wir verneinend antworten: Das Eisenoxyd, welches oft mit Erfolg angewendet wurde, kann doch nur als ein Antidotum der 2ten Klasse betrachtet werden.**)

*) Sie besteht aus Albumen und Sublimat, ist in Wasser wenig, aber leicht löslich, wenn man einen Ueberschuss von Eiweiss zusetzt; daher muss in Fällen von Vergiftung mit Sublimat die Anwendung zu grosser Mengen Eiweiss schlimme Folgen haben. Man glaubte früher, dass diese Eiweissverbindung kein Sublimat enthielte, sondern hielt dafür, dass das Quecksilbersalz durch das Albumen auf Calomel reducirt würde. Diese Meinung ist aber völlig falsch. Es wird jetzt allgemein angenommen, dass jene Verbindung aus Eiweiss und Sublimat bestehe, und zwar nach Herrn Lassaigne, aus 93,55 Theilen Eiweiss, und 6,43 Theilen Sublimat.

**) Dies Oxyd muss auf folgende Weise bereitet werden: — Man lasse einen Strom von Schwefelwasserstoffgas eine Zeitlang durch eine filtrirte Solution von schwefelsaurem Eisenoxydul streichen. Dies Gas wird allen Arsenik, Blei, Magnesia und was sonst noch mit dem Eisensalze verbunden sein mag, niederschlagen. Alsdann koche man, bis die Solution keinen Geruch nach Schwefelwasserstoffgas mehr verräth, und lasse sie einen Tag stehn; nach dieser Zeit trenne man den Niederschlag durch Filtration, und dampfe die filtrirte Auflösung ab, bis sie zur Krystallisation geeignet ist, worauf man sie an einen kalten Ort stellt, damit sich Krystalle erzeugen. Diese werden nun gesammelt und mit einer hinreichenden Quantität Salpetersäure übergossen, um alles Protoxyd in Sesqui-oxyd zu verwandeln. Alsdann verdünne man die Flüssigkeit mit destillirtem Wasser, und setze im Ueberschuss Ammoniakflüssigkeit hinzu; es erzeugt sich dadurch

Dieses Oxyd kommt in folgenden drei Verhältnissen vor:

1. Das wasserfreie Peroxyd, gewöhnlich Kolkothar genannt.
2. Das getrocknete Peroxydhydrat.
3. Das Peroxydhydrat in Magma oder Gallerte.

Von diesen drei kann man nur die beiden letztern in Fällen von Vergiftung mit arseniger Säure in Gebrauch ziehn. Das zweite verdient noch vor dem dritten den Vorzug, denn es kann bei kleinem Volumen in grosser Quantität gegeben werden.

Es trifft sich oft, dass die Apotheker kein anderes Eisenoxyd, als das Kolkothar haben, welches in manchen Fällen den Patienten gereicht wurde. Dies kam auch während der Krankheit des Herrn Laffarge vor, und daraus wollten dann gewisse Personen gleich schliessen, dass der Arsenik, den wir erhielten, vom Kolkothar herrühre. Davon muss ich noch sprechen.

Folgendes sind die Resultate zahlreicher Experimente: —

Ein halbes Gran arseniger Säure wurde mit einer halben Unze des dritten Eisenoxyds gekocht; in diesem Falle reichte die Quantität des Eisens nicht hin, um alles Gift zu absorbiren. Dieselbe Menge des zweiten Oxyds mit einer hinreichenden Quantität Wasser vermischt, wurde mit 12 Gran arseniger Säure einer Temperatur ausgesetzt, welche der im Magen herrschenden entsprach, und nach dem Verlaufe von 24 Stunden war alles Gift unter Bildung von arsenigsaurem Eisen absorbirt. Wenn das trockne Eisenoxydhydrat auf diese Weise wirkt, so wird seine Anwendung ohne Zweifel gute Folgen haben; es wird den Patienten in den Stand setzen zu warten, bis wirksamere Mittel, wie Brechmittel u. s. w. in Gebrauch gezogen werden. Geschieht dies nicht, so kann doch noch der Tod eintreten, wenn auch der Einfluss des Giftes selbst nur schwach ist; denn das so gebildete arsenigsaure Eisen hat eine deletere Wirkung, es wird durch die im Magen befindliche Milch- und Salzsäure angegriffen, und

ein brauner gelatinöser Niederschlag, den man dann längere Zeit mit destillirtem Wasser wäscht, und in Fällen von Arsenikvergiftung anwenden kann.

Wenn man nun die gallertartige Peroxyd einer starken Hitze aussetzt, so bekommt man das trockne Peroxydhydrat, welchem ich aus dem oben angeführten Grunde vor dem gelatinösen den Vorzug einräume. — (Aus Orfila's Vorlesungen über das Eisen und seine Verbindungen.)

indem diese sich mit dem Eisenoxyd verbinden, machen sie die arsenige Säure frei, welche dann auf der Stelle resorbirt wird. Aus diesem Grunde hat man die Anwendung einer bei weitem grössern Quantität Peroxyd, als zur Absorption des Giftes erforderlich ist, vorgeschlagen; die Säuren des Magens wirken nämlich vorzugsweise auf das einfache Peroxyd, und greifen dann das mit der arsenigen Säure verbundene nicht an.

Das so angewandte Peroxyd muss nun durch Erbrechen entleert werden, was man entweder mit Tartarus emeticus, oder durch Kitzeln des Schlundes mit einem Federbarte zu bewirken sucht; dann giebt man eine neue Portion Peroxyd, und wiederholt das Brechmittel, worauf man die Thätigkeit des Darmkanals mit Ricinusöl anspornt. Sollte der Patient von heftigem Fieber ergriffen sein, so sind reichliche Blutentleerungen nicht zu vernachlässigen. Endlich nehmen wir unsre Zuflucht zu den Diureticis, welche das Gift, wenn es absorbirt war, durch den Urin aus dem Körper schaffen; denn es ist durch Erfahrung erwiesen, dass Thiere, die mit arseniger Säure vergiftet worden sind, und eine reichliche Menge Harn entleerten, wieder genasen.

Dies, meine Herrn, ist die Behandlung, die ich Ihnen anrathe. Sie ist vielfach bekrittelt, und namentlich das Blutlassen ganz verworfen worden. Man hat gesagt, dass durch die Blutentleerungen das Leben des Kranken unrettbar zerstört werde. Doch kann ich Ihnen die Versicherung geben, dass unter 20 Fällen 19 durch die Blutentleerungen wieder hergestellt worden sind. Auch englische Zeitschriften bestätigen meine Behauptungen. Indessen haben Herr Jacobini in Italien, und Herr Rongetta in Frankreich als Ersatz für unsere Methode eine italienische einführen wollen, die sich auf Rasori's Ansichten über diesen Gegenstand stützt. Dieser Arzt nämlich behauptet, dass die Symptome der Arsenikintoxikation die einer ungemeinen Asthenie seien, hervorgebracht durch die Wirkung, welche das Gift in den Wegen der Cirkulation hervorbringt; folglich sei der antiphlogistische Apparat gefährlich; und um die Symptome zu überwältigen, müsse man Kraftbrühen und Brantwein reichen.

In der nächsten Vorlesung werden wir sehn, ob eine solche Behandlung irgend einen Erfolg haben kann, — was mich betrifft so betrachte ich sie nur als einen Traum.

Achte Vorlesung.

Meine Herrn!

Ich schloss meine letzte Vorlesung mit einer Bemerkung über die Ansichten Rasori's von der Arsenikintoxikation. Herr Rongetta, ein Anhänger dieser Meinungen, hat es unternommen, ihnen in Frankreich Eingang zu verschaffen; er betrachtet die Arsenikvergiftung wie eine Asthenie, und empfiehlt zur Kur die Anwendung von Fleischbrühen und Brantwein. Ich habe in meinem ersten Memoire die Vortheile der Blutentleerungen in den Fällen, wo heftiges Fieber vorhanden ist, auseinandergesetzt. Und doch ist dies Verfahren von Herrn Rongetta stark angegriffen worden, welcher die Behauptung aufstellt, dass wir durch Blutentleerungen die Wirkungen des Giftes nur noch steigern, und somit das Leben des Kranken opfern. Endlich wandte sich dieser Herr schriftlich an die Akademie der Medizin mit der Bitte, eine Kommission zu ernennen, um jene beiden Behandlungsarten an Thieren zu prüfen.

Dies kam meinen Wünschen entgegen, und es wurde somit ein Comité ernannt, der aus den Herrn Oliviers d' Angers, Amussat, Lecaen, Bouillaud und Husson bestand. Die Versuche wurden 4 Monate hintereinander fortgesetzt, und während dieser Zeit 40 Hunde vergiftet, von denen die Hälfte mit Blutentleerungen, die andern mit Brantwein und stärkenden Brühen behandelt wurden. Eine gewisse Anzahl von Hunden erbrach sich, und ich muss es gestehen, fast alle diejenigen, denen Blut entzogen wurde, starben, während die Hälfte derer, welche die tonischen Mittel bekommen hatten, wieder genasen.

Dies waren die Resultate, welche Herr Olivier d' Angers der Akademie vorlegte, zugleich mit der Erklärung, dass die Versuche schlecht angestellt worden seien, und dass man dem Erbrechen durch Unterbindung des Oesophagus hätte vorbeugen müssen. Diese Operation war vorgeschlagen worden, doch hatte sich Herr Rongetta ihrer Ausführung widersetzt; dennoch ermunterte die königl. Akademie nach diesen Resultaten Herrn Rongetta, seine Versuche fortzusetzen. Weil sie aber schlecht

angestellt worden, verlangte ich ihre Wiederholung auf eine verschiedene Weise; meine Meinung war, dass man, weil Hunde wegen der Leichtigkeit, mit welcher sie das Gift wieder entleeren, schwer mit arseniger Säure zu vergiften sind, hauptsächlich das Erbrechen verhüten müsse. Dazu ist es nun unbedingt nöthig, dass nach der Einführung des Giftes, eine Ligatur um den Oesophagus gelegt wird. Die folgenden Resultate bestätigen, was ich bereits in Bezug auf diese Operationen vorgestellt habe.

1. Wenn einem Hunde arsenige Säure gegeben und darauf der Oesophagus unterbunden wird, so erfolgt bestimmt der Tod.

2. Wenn man einem anderen Hunde den Oesophagus unterbindet, aber kein Gift giebt, so erfolgt der Tod nicht; wird die Ligatur entfernt, so wird das Thier wie gewöhnlich essen und trinken, wenn die Schlinge auch 24 Stunden gelegen hat.

Da ich nun auf diesen beiden Thatsachen bestand, so ernannte die Akademie eine zweite Kommission, die sich während einer langen Zeit (19 Monat) nicht einmal versammelte, folglich gar keine Experimente anstellte. Und dennoch behauptete man in einer gewissen Zeitschrift, dass unsere Behandlungsweise den Tod ausserordentlich beschleunige, dass die erste Kommission die Gefahren derselben erklärt, und der tonischen Behandlung den Vorzug eingeräumt habe.

Da ich jedoch von den Vortheilen meiner Methode fest überzeugt war, so stellte ich eine grosse Anzahl neuer Experimente an, aus denen ich schliesse: dass ein Hund, der mit 25 Centigrammen arseniger Säure vergiftet worden ist, und nach dem Verschlucken einer gewissen Menge Wasser sich erbrechen kann, wieder genesen wird.

Wenn hingegen nach der Einführung derselben Quantität arseniger Säure der Oesophagus unterbunden wird, so ist der Tod eine sichere Folge.

Auch versuchte ich zu wiederholten Malen die tonische Behandlung, und sah den Tod jedesmal schneller eintreten, vorausgesetzt, dass der Oesophagus vorher unterbunden worden. Diese Resultate veranlassten Herrn Rongetta, seine Versuche an Pferden zu wiederholen, welche, wie wir wissen, sich nicht erbrechen können.

Von 14 vergifteten und dann tonisch behandelten Pferden starb nur eins; mehreren andern wurde Blut entleert, und nur zwei von diesen genasen. — Darin liegt aber nichts Ausserordentliches; ich habe nie behauptet, dass Blutentleerungen immer gute Wirkungen hätten, sondern nur dann, wenn die Symptome einer heftigen Reaktion vorhanden sind. Die Akademie beabsichtigt, die Versuche an Hunden zu wiederholen, und ich bin überzeugt, dass bei sorgfältiger Leitung derselben, die Wahrheit meiner Behauptungen sich klar herausstellen wird. Wenn ein Hund unmittelbar nach dem Verschlucken des Giftes bricht, so erfolgt der Tod nicht, und ich wiederhole nochmals, dass die in der letzten Vorlesung von mir empfohlene Behandlung die rationellste (?) ist; dagegen betrachte ich die italienische Therapeutik als ganz verwerflich.

In den letzten Vorlesungen erwähnte ich die Eigenschaft des Eisenoxydhydrats, sich mit arseniger Säure zu kombiniren, und empfahl die Anwendung desselben in Fällen von Vergiftung mit dieser Substanz; die Versuche der Herrn Lesueur, Sandras, Nonat und Deville an Hunden, und die des Herrn Bonley an Pferden, zusammengehalten mit einigen an Menschen vollbrachten Kuren, lassen keinen Zweifel an der Wirksamkeit dieses Präparats übrig. Man könnte gegen seine Anwendung höchstens den Einwand machen, dass es zuweilen ein Minimum arseniger Säure enthält, und somit die Frage aufwerfen, ob nicht in einem solchen Falle die Anwendung eines derartigen Antidotums den Zustand des Kranken bedeutend verschlimmern würde? Folgender Versuch reicht hin, um zu beweisen, dass man sich des Eisenoxyds mit vollkommener Sicherheit bedienen könne.

Vier Unzen eines arsenikhaltigen Eisenoxyds wurden einem Hunde beigebracht, und der Oesophagus darauf unterbunden, Es erfolgten keine Vergiftungszufälle. Ich tödtete nun denselben Hund durch Erhängen, konnte aber trotz der sorgfältigsten Nachforschung keine Spur des Giftes in irgend einem Organe entdecken. Die Erklärung davon liegt nahe. Man bedenke nur die unberechenbare kleine Quantität des Giftes, die mit vier oder sechs Unzen Eisenoxyd kombinirt ist. Dass hier keine Absorption stattfinden könne, ergiebt sich aus dem chemischen Einflusse, den eine solche Menge von Eisenoxyd ausübt, und Berthollet hat den Einfluss der Massen in Bezug auf chemische Zersetzung

hinreichend nachgewiesen, um unsere Behauptung in Betreff des arsenikhaltigen Eisenoxyds zu rechtfertigen. Uebrigens kann man durch den Marsh'schen Apparat leicht ermitteln, ob das Peroxyd Arsenik enthalte oder nicht.

Ich komme nun zu einem andern hierher gehörenden Gegenstande, der auf den ersten Blick viel complicirter und schwieriger erscheinen könnte. Ich will voraussetzen, ein Individuum wäre mit arseniger Säure vergiftet worden, und der Arzt hätte Eisenoxyd angewandt. Trotz dem stirbt der Kranke kurze Zeit nach der Anwendung des Gegengiftes, und bei der Obduktion findet man das Eisenoxyd im Darmkanal, erhält folglich, wenn man es mit den andern im Magen befindlichen Stoffen zusammen untersucht, Arsenik; der Chemiker, der nun wohl weiss, dass Eisenoxydhydrat arsenikhaltig sein könne, ist in grosser Verlegenheit zu entscheiden, ob das Arsenik von Peroxyd, oder von absichtlich beigebrachter arseniger Säure herrühre. Die Erfahrung hat diese Schwierigkeit überwunden. Wenn arsenikhaltiges Eisenoxyd, welches im Darmkanal vorgefunden worden ist, nachdem es lange mit destillirtem Wasser gekocht worden, keine arsenige Säure aufgelöst hinterlässt, so kann man zuversichtlich behaupten, dass, wenn durch andere Mittel Arsenik daraus gewonnen wird, das Gift von der Unreinheit des Eisenoxyds herrühre; wenn hingegen dieses sich mit der arsenigen Säure erst im Magen kombinirt hat, so wird die mit dem Oxyd verbundene arsenige Säure in dem kochenden destillirten Wasser zurückbleiben, welches die natürliche Verbindung der beiden Substanzen nicht trennen konnte. Ferner kann man das verdächtige Peroxyd zu einer Auflösung von kaustischem Kali setzen; dies Alkali ist zwar nicht im Stande, das durch die Natur mit dem Eisenoxyde kombinierte Gift auszuschcheiden, wird aber bestimmt dasjenige extrahiren, welches erst im Magen jene Verbindung eingegangen, vorausgesetzt, dass die arsenige Säure in nicht zu geringer Quantität vorhanden ist. Das arsenigsaure Kali, welches man auf diese Weise erhält, kann man sogleich entweder durch Schwefelwasserstoffgas oder durch den Marsh'schen Apparat entdecken.

Meine Herrn! Ich glaube nun sämtliche Einwürfe, welche möglicherweise zu Gunsten eines Angeklagten erhoben werden können, widerlegt zu haben; und ich würde meine Aufgabe

noch vollständiger gelöst haben, hätte ich nicht die Absicht gehabt, Sie mit den verschiedenen Operationen, die an der Leiche des Herrn Laffarge vorgenommen wurden, näher bekannt zu machen.

Der erste Arzt des Herrn Laffarge war Herr Badou; dieser Herr hatte nicht den geringsten Verdacht einer Vergiftung, sondern schloss aus der Beschaffenheit der ausgeworfenen Stoffe auf einen Volvelus.

Am 13ten Januar 1840 wurde Dr. Lespinasse zum Patienten gerufen; er drückt sich auf folgende Weise aus: —

„Bei meiner Ankunft fand ich Herrn Laffarge bleich und hager; er klagte über Zusammenschnürung des Schlundes, dessen Tiefe roth und entzündet erschien; durch häufiges Erbrechen und Schlucksen war er sehr erschöpft, die Extremitäten kalt, der Puls kaum fühlbar, und die Herzschläge ganz unregelmässig; von Zeit zu Zeit traten Ohnmachten ein, denen eine dauernde Aufregung folgte. Aus diesen Symptomen,“ fügt Herr Lespinasse hinzu, „schloss ich sogleich, dass Herr Laffarge vergiftet war, und wandte desshalb das Eisenperoxyd an.“

Ohne Zweifel war dieser Arzt vollkommen überzeugt, dass die Symptome ihn zu einer so positiven Behauptung berechtigten.

Der Kranke starb am 14ten Januar; bei der Oeffnung der Leiche fand man den Magen entzündet, und einige Ecchymosin demselben; das Duodenum zeigte einen wirklich brandigen Fleck, und die Klappen des Herzens waren mehr als gewöhnlich geröthet. Sofort wurde von gerichtlicher Seite eine legale Untersuchung einer vorhandenen „Hühnermilch,“*) angeordnet, welche nur eine sehr geringe Quantität Arsenik ergab.

Mehrere andere vorhandene Flüssigkeiten, die sodann untersucht, und mit einigen Tropfen einer Solution von Schwefelwasserstoff behandelt wurden, ergaben einen gelben Niederschlag von Arseniksulphat. Die achte Analyse betraf die im Magen vorgefundene Flüssigkeit, zugleich mit einer Abkochung von einem Theile dieses Organs; die so erhaltene Flüssigkeit, durch Salzsäure sauer gemacht, und dann der Einwirkung von Schwefelwasser-

*) Ein Volksmittel, bereitet durch Auflösung eines Eigelbs in acht Unzen kochenden Wassers, dem man Zucker und Orangenblüthenwasser zusetzt.

stoff ausgesetzt, lieferte einen gelben Niederschlag von Arsenik-sulphat. Metallischer Arsenik wurde wegen eines Unfalls während der Analyse dieser Schwefelverbindung nicht dargestellt; die Röhre, in der dieselbe sich mit Kohlen und kohlensaurem Kali befand, platzte, — da das Ende derselben durch Unachtsamkeit hermetisch verschlossen worden war.

Dennoch aber schlossen die Experten auf das Vorhandensein des Giftes, obgleich sie es nicht im metallischen Zustande dargestellt hatten. Ich habe schon bemerkt, dass dieser Schluss eigentlich etwas voreilig war.

Andere Experten untersuchten den vierten Theil des Magens, den man in Weingeist aufbewahrt hatte; dieser wurde mit Salpetersäure verkohlt, aber die erhaltene Kohle gab keine entscheidenden Resultate. Eine andere Portion des Magens wurde in destillirtem Wasser gekocht, und die filtrirte Abkochung mit verschiedenen Reagentien, wie salpetersaurem Silber, Schwefelwasserstoffgas u. s. w. geprüft, aber ebenfalls ohne erhebliche Resultate. Ebenso verhielt es sich mit den im Magen enthaltenen Stoffen, welche der Wirkung des Marsh'schen Apparats unterworfen wurden.

Wegen der negativen Resultate dieser Operationen befahl man nun, die Leiche auszugraben, und andere Experimente mit der Leber, dem Herzen und einem Theile der Eingeweide anzustellen. Diese wurden verkohlt und eine filtrirte Abkochung der Kohle wurde in den Marsh'schen Apparat eingebracht; auch in diesem Falle wurde indess kein Arsenik gefunden. Nichtsdestoweniger blieb Dr. Lespinasse, sich auf die im Leben beobachteten Symptome und die Resultate der Leichenöffnung stützend, überzeugt, dass Gift beigebracht worden sei; er versicherte uns, dass der Strom des brennenden Gases fast zwei Zoll lang war, und wir wissen, dass unter dieser Bedingung kein Arsenikmetall sich auf der Kapsel kondensiren kann; dennoch sagt er, gegen das Ende des Versuchs, zwei Arsenikflecke erhalten zu haben.

Da die gerichtlichen Autoritäten eine Fortsetzung der Versuche für nöthig erachteten, so wurden die Herrn Ollivier d'Angers, Bussy und ich aufgefordert, dieselben anzustellen.

Wir begannen damit, das übrig gebliebene Stück des Magens, die ausgebrochene Masse, und die im Darmkanal vorge-

fundenen Flüssigkeiten mit Salpetersäure zu verkohlen; die so erhaltene Kohle wurde mit destillirtem Wasser gekocht und die filtrirte Abkochung in den Marsh'schen Apparat gebracht. Durch diesen Versuch erhielten wir eine kleine Menge Arsenikmetall.

Ein zweites Experiment betraf die Substanzen, welche überschrieben waren: Organe der Brust- und Bauchhöhlen, Leber, Herz und Gehirn. Mit diesen wurde auf doppelte Weise verfahren. Wir kochten das Ganze 4 bis 5 Stunden lang mit destillirtem Wasser und kolirten dann; die Abkochung, fast bis zur Trockenheit abgedampft, und der Rückstand, mit Salpetersäure verkohlt, ergab eine Kohle, welche etwa dieselbe Menge Arsenik, die wir in unserem ersten Versuche darstellten, enthielt.

Zunächst untersuchten wir nun die von der Abkochung getrennten festen Substanzen, die wir sorgfältig bei Seite gestellt hatten. Diese äscherten wir mit Salpeter ein; denn würden wir in diesem Falle die Salpetersäure angewandt haben, so hätten wir eine bituminöse Kohle bekommen, deren Untauglichkeit ich oben auseinandergesetzt habe. Die Substanzen brannten wohl gegen sieben Stunden, ehe sie ganz in Asche verwandelt worden waren; wir verfahren sodann mit der einen Hälfte auf die in einer früheren Vorlesung beschriebene Weise, und gewannen dadurch zwölfmal so viel Arsenik als durch jedes der früheren Experimente. Dies Resultat war so befriedigend, dass wir es nicht für nöthig erachteten, das Uebrige noch zu untersuchen.

Ein Stück Fleisch wurde aus dem Schenkel der Leiche herausgeschnitten und analysirt; es ward wie in dem vorigen Versuche mit Salpeter eingeäschert, gab aber keine Spur von Arsenik, obwohl es gegen zwei Pfund schwer war.

Auch ein Stück von den Leichenhüllen wurde untersucht: es wurde mit destillirtem Wasser, welches reines kaustisches Kali enthielt, gekocht; doch ergab die erhaltene Flüssigkeit keine Spur von Arsenik.

Die nächsten Untersuchungen betrafen zwei Proben Erde; die eine hatte oberhalb des Sarges, die andere unterhalb desselben gelegen. Sie wurden, jede für sich, 4 Stunden lang mit destillirtem Wasser gekocht, und die filtrirten Flüssigkeiten, in den Marsh'schen Apparat gebracht, gaben nur negative Resultate.

Aus diesen Versuchen waren wir nun berechtigt zu schliessen: —

1. Dass Arsenik in dem noch übrigen Viertel des Magens, in den Kontentis der Gedärme und den ausgebrochenen Massen vorhanden war.
2. Dass es sich ebenso verhielt mit der Abkochung verschiedener Organe, dass aber das Gift am reichlichsten in den festen Substanzen, die nach der Filtration zurückblieben, enthalten war.
3. In keinem andern Theile konnte Arsenik entdeckt werden. Ich bemerke hier noch, um zu beweisen, dass das erhaltene Arsenik nicht von den angewandten Reagentien herrühren könne, dass dies dieselben waren, welche die Chemiker von Tulle angewandt hatten, mit Ausnahme des Nitrum. Diese Herrn waren bekanntlich der Meinung, dass das Arsenik nicht von ihren Experimenten herrühre; folglich mussten die Reagentien rein gewesen sein. Ich muss ferner bemerken, dass vor der Einführung der verdächtigen Substanzen der Marsh'sche Apparat bereits 20 Minuten lang in Thätigkeit war, ohne nur die leiseste Spur von Arsenik zu ergeben. Die Salpetersäure, deren wir uns bedienten, war über salpetersaurem Silber destillirt worden, und wir wissen, dass sie nach dieser Operation kein Arsenik enthalten kann. Dass das Gift nicht aus dem Erdreich kommen konnte, ist sicher; der Sarg war zwar nicht ganz unversehrt, denn er hatte an seinem unteren Theile eine kleine Spalte; doch zeigte sich die Erde bei der Analyse vollkommen frei von Arsenik.

Meine Herrn! Ich werde nun meine Bemerkungen über die arsenige Säure durch ein kurzes Resumé meiner Untersuchungs- und Behandlungsmethoden beschliessen.

Resumé der Methoden der Analyse. — Erstes Problem.

- 1) Man sammelt die Körnchen der arsenigen Säure, die sich in den ausgeworfenen Massen vorfinden, oder im Innern des Verdauungskanals abgelagert sind, und bestimmt deren Charakter.

2) Alsdann kocht man die ausgeworfenen Substanzen und die im Darmkanal befindlichen, jedes für sich, 4 bis 5 Stunden lang in destillirtem Wasser, indem man zugleich Sorge trägt, den Verdauungskanal selbst gut auszuwaschen. Die unlöslichen Stoffe trenne man durch Filtration, und dampfe die Flüssigkeiten etwa zum vierten Theile ihres Volumens ein; dann setze man eine genügende Menge reinen kochenden Alkohols hinzu und filtrire abermals; die filtrirte alkoholische Flüssigkeit wird sodann mit einigen Tropfen Salzsäure acidulirt und mit Schwefelwasserstoffgas behandelt, worauf man das sich bildende Arseniksulphat sammelt und der weiteren Untersuchung unterwirft.

Man verkohle dann mit Salpetersäure die festen Stoffe, die auf dem Filtrum zurückblieben, und bringe die Abkochung dieser Kohlen in den Marsh'schen Apparat.

3) Entdeckt man nun durch keine dieser Methoden Arsenik, so muss man Magen und Eingeweide untersuchen, indem man sie 6 Stunden lang in destillirtem Wasser kocht; die filtrirte Abkochung wird dann abgedampft und mit Alkohol und Schwefelwasserstoffgas, wie zuvor, behandelt. Erhält man auch in diesem Falle kein Arsenik, so muss man Magen und Eingeweide mit Salpetersäure verkohlen und das Residuum untersuchen.

Zweites Problem.

Man verkohlt die Hälfte der getrockneten Leber mit Salpetersäure, und kocht die dadurch gewonnene Kohle etwa eine halbe Stunde lang in destillirtem Wasser; dann prüft man die filtrirte Abkochung durch den Marsh'schen Apparat. Erhält man durch diese Operation eine hinreichende Menge Arsenik, um jeden Zweifel an dem Vorhandensein des Giftes zu heben, so sind fernere Prozeduren ganz überflüssig.

Ist aber das Resultat negativ oder wenigstens nicht genügend, so koche man das noch übrig gebliebene Stück der Leber mit der Milz, den Lungen und dem Herzen eine halbe Stunde lang in destillirtem Wasser, und untersuche dann die Abkochung wie zuvor. Erhält man keinen Arsenik, so verkohlt man die unlöslichen Theile dieser Eingeweide mit Salpetersäure.

In allen Fällen, wo fettige Substanzen verkohlt werden sollen, muss man sich dazu des Salpeters bedienen, da die

Salpetersäure eine bituminöse Kohle, die hier durchaus zu vermeiden ist, hervorbringen würde.

Resumé der Behandlungsweise der Vergifteten nach Orfila.

Erste Periode: Man verordnet eine Unze des trocknen Eisenoxydhydrats, die mit 5 bis 6 Unzen lauwarmen Wassers wohl trituriert wird; bricht der Patient nach kurzer Zeit einen Theil des Gegengiftes oder das Ganze wieder aus, so muss man die Dosis wiederholen; sollte kein Erbrechen von selbst eintreten, so muss man es durch eine Auflösung von zwei Gran Brechweinstein in 5 bis 6 Unzen lauen Wassers zu erregen suchen.

Zweite Periode: Man befördert die Stuhlentleerungen durch Anwendung zweier Unzen Rizinusöl und wiederholte Klystiere, besonders dann, wenn nicht sehr bald Erbrechen eintritt; zugleich wird die Dosis des Eisenoxyds wiederholt.

Ganz irrig ist der Glaube, dass die Anwendung des Brechweinsteins die Gefahr steigere; die durch die Entleerungen bewirkte Irritation ist zu unbedeutend, um die Anwendung dieses in solchen Fällen unschätzbaren Mittels zu verbieten.

Dritte Periode: Nach reichlichem Erbrechen und Purgiren muss man zur Darreichung der Diuretica schreiten, um den grössten Theil der resorbirten arsenigen Säure durch den Urin wieder auszuscheiden. Zu diesem Zwecke empfehle ich eine Solution von 5 Drachmen Salpeters in 8 Unzen weissen Weins, und 20 Unzen Selterserwasser. Sollte heftige Reaktion zugegen sein, so müssen entweder allgemeine oder örtliche Blutentziehungen vorgenommen werden; niemals aber darf man dies in den beiden ersten Perioden thun, weil die Absorption des Giftes dann sehr leicht vor sich geht.

A n h a n g.

Schlussfolgerungen aus dem Berichte der Akademie der Wissenschaften, die Vergiftung mit arseniger Säure betreffend.

Kommissäre: Die Herrn Thénard, Hausington,
Berichterstatter: Herr Berzélius.

1) Die Marsh'sche Methode kann leicht ein Milliontheil arseniger Säure, die in einer Flüssigkeit enthalten ist, nachweisen. In Arsenikflüssen können schon erscheinen, wenn die Flüssigkeit nicht mehr denn zwei Milliontheile enthält.

2) Die Flecke werden nicht deutlicher, wenn man viel Flüssigkeit verwendet, als wenn die Quantität derselben nur gering ist. Allein im ersten Falle braucht man viel mehr Zeit, als wenn man eine konzentrirte Auflösung anwendet, um die gleiche Menge Flecke zu erzeugen. Dies ist der Vortheil der Konzentrirung der arsenikhaltigen Flüssigkeiten.

3) Es ist von der größten Wichtigkeit, wenn man sich der Marsh'schen Apparate zur Entdeckung von Arsenik bedient, die Gas durch eine mit Asbest oder Baumwolle gefüllte Röhre zu leiten, wenn diese Stoffe sind nöthig, um die kleinen Theilchen Zinn, die mechanisch von dem Strom des Gases mit fortgerissen werden, aufzufangen; sonst kann man leicht in Irrthum verfallen,

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

A n h a n g.

Schlussfolgerungen aus dem Berichte der Akademie der Wissenschaften, die Vergiftung mit arseniger Säure betreffend.

Kommissäre: Die Herrn Thénard, Boussingault;
Berichterstatter: Herr Renaud.

1) Die Marsh'sche Methode kann leicht ein Milliontheil arseniger Säure, die in einer Flüssigkeit enthalten ist, nachweisen; ja Arsenikflecke können schon erscheinen, wenn die Flüssigkeit nicht mehr denn zwei Milliontheile enthält.

2) Die Flecke werden nicht deutlicher, wenn man viel Flüssigkeit anwendet, als wenn die Quantität derselben nur gering ist. Allein im ersten Falle braucht man viel mehr Zeit, als wenn man eine konzentrirte Auflösung anwendet, um die gleiche Menge Flecke zu erzeugen. Dies ist der Vorthail der Konzentrirung der arsenikhaltigen Flüssigkeiten.

3) Es ist von der grössten Wichtigkeit, wenn man sich des Marsh'schen Apparats zur Entdeckung von Arsenik bedient, das Gas durch eine mit Asbest oder Baumwolle gefüllte Röhre zu leiten; denn diese Stoffe sind nöthig, um die kleinen Theilchen Zink, die mechanisch von dem Strom des Gases mit fortgerissen werden, aufzufangen; sonst kann man leicht in Irrthum verfallen,

da sich in diesem Falle Flecke von Zinksulphat bilden, die mit den arsenikalischen oft grosse Aehnlichkeit haben.

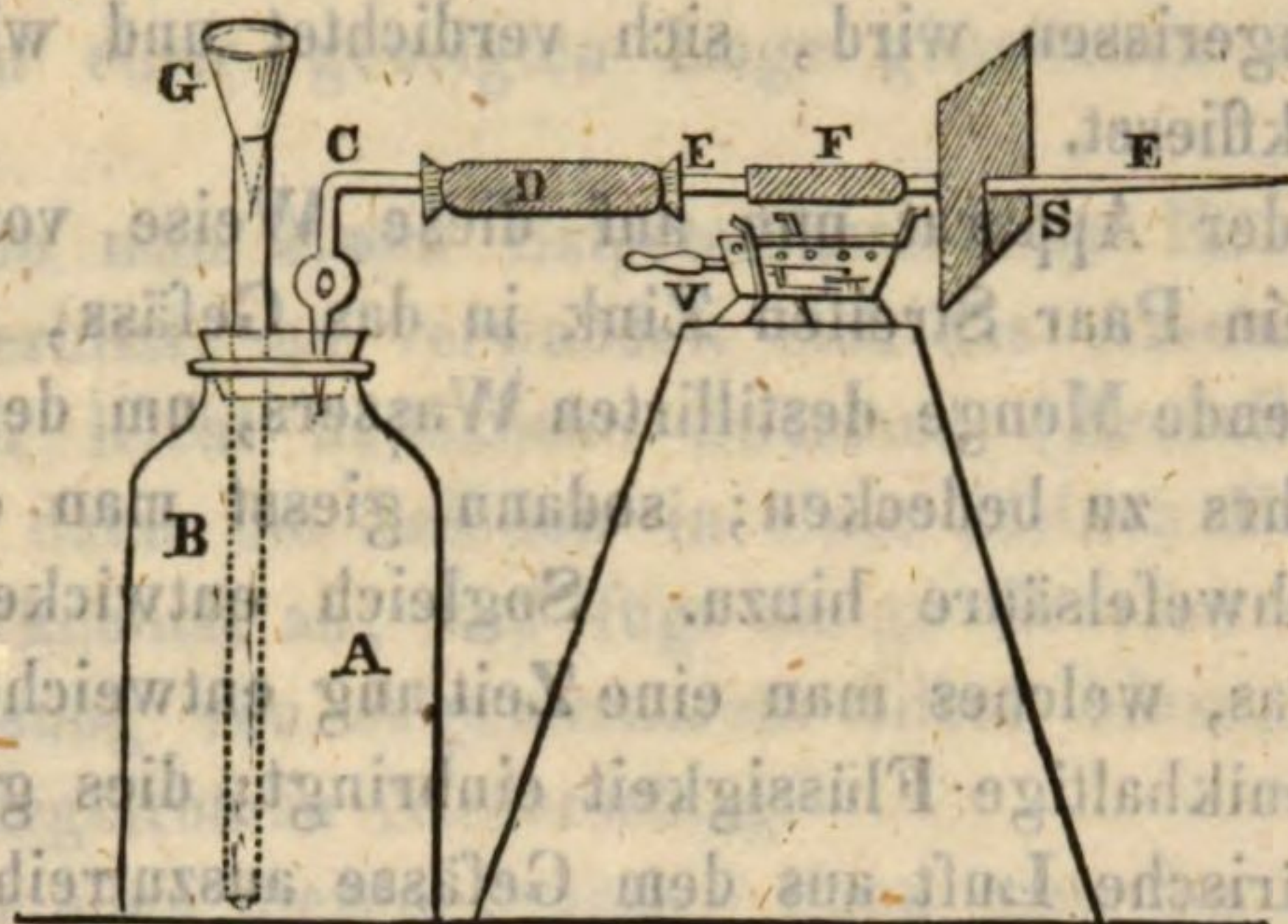
4) Das Verfahren des Herrn Lassaigne kann gute Erfolge haben. Es besteht darin, dass man das Arsenikwasserstoffgas durch eine vollkommen neutrale Solution von salpetersaurem Silber streichen lässt, und die Flüssigkeit durch Salzsäure zersetzt; dann wird filtrirt, abgedampft und der Rückstand auf Arsenik geprüft. Dasselbe Verfahren ist auch sehr passend, weil es uns in den Stand setzt, eine kleine Menge Arsenik, die in einer grossen Quantität Flüssigkeit enthalten ist, in ein kleineres Quantum hineinzubringen; denn indem der Chemiker die Flüssigkeit in einen kleinen Apparat bringt, kann er viel charakteristischere Flecke erhalten. Man muss sich übrigens in Acht nehmen, auf das Vorhandensein von Arsenik in der Flüssigkeit zu schliessen, weil die Auflösung des salpetersauren Silbers während des Durchganges des Gases trübe wird und ein Sediment ablagert. Aehnliche Resultate können durch arsenikfreie mit Wasserstoff verbundene Gase, ja sogar durch das reine Hydrogen unter dem Einflusse des Lichtes hervorgebracht werden.

Anstatt des salpetersauren Silbers kann man auch eine Solution von Chlor, oder eine Verbindung von Chlor mit einem Alkali anwenden.

5) Die Methode, den Apparat zu gebrauchen, wie sie von Herrn Berzelius und Liebig angegeben und von den Herrn Kaepelin und Kampmann in Colmar passend modificirt worden ist, kann ganz geringe Quantitäten Arsens nachweisen, die bei der gewöhnlichen Methode nicht deutlich oder doch zweifelhaft sind; diese Disposition des Apparats hat auch den Vortheil, den Arsenik mehr zu kondensiren; doch wird es sich oft treffen, dass dies Metall mit einem Theile Arsensulphat vermischt erscheint, wodurch seine Farbe verändert wird, besonders wenn die arsenikalische Substanz nur in geringer Menge vorhanden ist.

Ihre Kommissäre haben dieser letzten Methode, den Apparat zu gebrauchen, den Vorzug eingeräumt, und halten folgende Disposition für die beste.

Figur V.



A ist ein Glas mit weiter Mündung, welches einen von zwei Löchern durchbohrten Stöpsel hat; durch eins derselben geht eine gerade Glasröhre B, etwa von einem Centimeter ($\frac{1}{2}$ Zoll) im Durchmesser, die bis auf den Boden hinabreicht; durch das andere geht die Röhre C, die einen kleineren Durchmesser hat, und in rechtem Winkel gebogen ist. Diese Röhre geht in eine weitere D über, die mit Asbest gefüllt und etwa 11 Zoll lang ist; eine Röhre EE aus dem härtesten Glase gefertigt, und etwa 2 bis 3 Millimeter im Durchmesser haltend, (ein Millimeter ist gleich $\frac{1}{24}$ Zoll), ist an dem Ende der mit Asbest gefüllten Röhre befestigt, und geht in eine äusserst feine Spitze, der eines Löthrohrs ähnlich, aus. Diese Röhre, welche mehrere Decimeter lang sein muss, hat einen Reifen von Kupferblech F, der um den der Asbeströhre zunächst gelegenen Theil herumgelegt ist. Das Kupferblech darf nicht mehr als einen Decimeter Ausdehnung haben.

Das Glasgefäss muss so gross sein, dass es die ganze zu untersuchende Flüssigkeit zu fassen vermag, und doch noch einen leeren Raum, der etwa den fünften Theil seiner ganzen Kapazität beträgt, übrig lässt. Indess muss man wohl bedenken, dass die Flüssigkeit nicht zu beträchtlich sein darf, wenn sie nur Spuren von arsenikhaltigen Substanzen enthält.

Die Röhre, durch welche das Gas aus dem Gefässe entweicht, ist an ihrem vertikalen Ende etwas abgeplattet, und trägt an irgend einer Stelle dieser vertikalen Röhre, aber ausserhalb des Gefässes, eine Kugel O; diese Anordnung ist zwar nicht

unumgänglich nöthig, aber doch zweckmässig, da in diesem Falle fast alle Flüssigkeit, die durch den Gasstrom mit in die Röhre hineingerissen wird, sich verdichtet und wieder in das Gefäss zurückfliesst.

Wenn der Apparat nun auf diese Weise vorbereitet ist, bringt man ein Paar Streifen Zink in das Gefäss, und zugleich eine hinreichende Menge destillirten Wassers, um den Boden des Sicherheitsrohrs zu bedecken; sodann giesst man eine geringe Quantität Schwefelsäure hinzu. Sogleich entwickelt sich nun Wasserstoffgas, welches man eine Zeitlang entweichen lässt, ehe man die arsenikhaltige Flüssigkeit einbringt; dies geschieht, um alle atmosphärische Luft aus dem Gefässe auszutreiben.

Alsdann wird der Theil der Röhre, der mit dem Kupferblech umgeben ist, mittelst glühender Kohlen, die auf ein Kohlenbecken V gelegt werden, erhitzt; ein kleiner Schirm S wird so aufgestellt, dass er die Erwärmung der Röhre in einer zu grossen Ausdehnung verhütet. Nun wird die verdächtige Flüssigkeit durch einen Trichter mit enger Mündung G in den Apparat so eingegossen, dass die Flüssigkeit an der Seite des Sicherheitsrohrs hinunterfliesst — denn so verhindert man den Zutritt der atmosphärischen Luft. Geschieht die Entwicklung des Gases nun nicht genügend schnell, so kann man sie leicht durch Hinzufügung einer kleinen Quantität Schwefelsäure durch das Sicherheitsrohr vermehren.

Wenn das Gas Arsenik enthält, so lagert sich dieses in Gestalt eines Ringes etwas vor dem erhitzten Theile der Röhre ab. Das Gas, welches nun durch das haarförmige Ende derselben Röhre entweicht, zündet man an, und sammelt die Flecke auf einer Porzellanplatte. Auf diese Weise wird man immer Arsenikflecke erhalten, wenn man einen hinreichend grossen Theil der Röhre erhitzt oder diese nicht einen zu grossen Durchmesser hat. Auch kann man die Röhre so krümmen, dass sie in eine neutrale Solution von salpetersaurem Silber eingetaucht werden kann, wodurch die letzten Theilchen Arsenik kondensirt werden.

Ist einmal Arsenikmetall in der Röhre abgelagert worden, so ist es auch leicht, alle physikalischen und chemischen Eigenthümlichkeiten desselben genau zu ermitteln.

1) Seine Flüssigkeit.

2) Seine Umwandlung in ein weisses sublimirbares Pulver (arsenige Säure), wenn es in einer an beiden Enden offenen, und in einer geneigten Lage gehaltenen Glasröhre erhitzt wird.

3) Wenn man etwas Salpetersäure oder Königswasser in der Röhre erhitzt, so verwandelt sich das Arsenik in eine in Wasser sehr leicht auflösliche Substanz (Arseniksäure); und dampft man dann die Solution in einer kleinen Porzellankapsel bis zur Trockenheit ab, und fügt einige Tropfen einer concentrirten Auflösung von salpetersaurem Silber hinzu, so bekommt man einen ziegelrothen Niederschlag.

4) Nach allen diesen Proben, kann man das Arsenikmetall doch wieder isoliren. Zu diesem Behufe muss man eine kleine Quantität von schwarzem Flusse zu dem in der Kapsel enthaltenen ziegelrothen Niederschlag hinzusetzen, und das Gemenge dann bis zur Trockenheit abdampfen. Diese trockne Verbindung muss dann in eine Glasröhre eingebracht werden, die an einem Ende geschlossen, an dem andern zu einer schmalen Oeffnung ausgezogen ist. Man richtet es durch Schütteln der Röhre so ein, dass das Gemenge sich im weiten Ende derselben befindet, und unterwirft es dann der Rothglühhitze.

Der auf diese Weise auf das metallischen Zustand reducirte Arsenik verflüchtigt und kondensirt sich in der engen Mündung, indem er einen Ring bildet, der alle physikalischen Eigenschaften des Arseniks, wenn auch nur eine sehr geringe Quantität desselben vorhanden ist, darbietet.

Man findet im Handel nicht selten Zink und Schwefelsäure, die nicht im Stande sind, Arsenik durch den Marsh'schen Apparat darzustellen, wenn auch eine bedeutende Quantität Zink dazu benutzt wird. Die Schwefelsäure, deren wir uns bedienen, war durch Destillation gereinigt worden, und das Zink wurde in sehr dünnen Streifen angewandt.

Jedenfalls ist es unumgänglich nöthig, dass der Operateur alle Substanzen, die er zu seinen Versuchen benutzen will, zuvor sorgfältig prüfe: wir glauben sogar, dass vorläufige Experimente oder Analysen keine hinreichende Garantie leisten können; sondern dass der Operateur unmittelbar nach der Untersuchung der Giftverbindung noch Probeversuche anstellen müsse, zu denen er sich derselben Reagentien und Proportionen wie zu dem wirklichen

Experimente bedient. — Wenn demnach die Substanzen mittelst Schwefel- und Salpetersäure verkohlt worden sind, muss man die gleichen Quantitäten dieser Säuren, die zu der Operation benutzt wurden, in einem ähnlichen Apparate abdampfen; dann zum Rückstande dieselbe Menge Wasser hinzusetzen, kurz mit den Reagentien allein alle Experimente wiederholen, die zuvor bei der eigentlichen Untersuchung angestellt worden sind.

5) Die Verkohlungs-methode thierischer Substanzen vermittelt Salpetersäure oder Salpeter mag wohl die trefflichste sein; allein man kann zuweilen eine heftige Verbrennung nicht verhüten, die gegen das Ende der Operation eintritt, und dann immer den Verlust einer gewissen Menge Arsenik herbeiführt.

Die Verkohlung durch Schwefelsäure und nachherige Einwirkung der Salpetersäure oder des Königswassers scheint uns in mehrfacher Beziehung die vorzüglichste zu sein. Die von den Herrn Danger und Flandin angegebene Verfahrungsweise erfordert viel geringere Quantitäten von Reagentien, und das Experiment ist immer ohne Schwierigkeiten, wenn es nur mit Sorgfalt geleitet wird.

Die Resultate unserer Versuche bringen uns zu dem Schlusse, dass dies Verfahren mit dem Verluste einer nur sehr unbedeutenden Menge Arsens verbunden sei; man kann übrigens jedem Verluste vorbeugen, wenn man die Substanzen in einer Glasretorte verkohlt, die mit einer Vorlage versehen ist.

6) Es ist von der grössten Wichtigkeit, dass die Verkohlung der thierischen Stoffe vollständig geschehe, weil man sonst nicht allein eine im Apparat schäumende Flüssigkeit erhält, sondern weil diese Flüssigkeit auch Flecke hervorbringt, die denen des Arsens sehr ähnlich sind. Die von Herrn Orfila zuerst beobachteten und „Taches de Casse“ genannten Flecke werden oft in reichlicher Menge in den Fällen erzeugt, wo die organischen Substanzen nicht vollständig verkohlt wurden. Uebrigens unterscheiden sich diese durch Zersetzung der Kohlengase gebildeten Flecke von den arsenikalischen leicht durch ihre chemische Reaktion: doch können arge Missgriffe vorkommen, wenn man bloss ihre physikalischen Charaktere berücksichtigt.

7) Alle Experimente, die wir angestellt haben, um das Arsenik zu entdecken, das im normalen Zustande des menschlichen Körpers in diesem vorkommen soll, sind fruchtlos geblieben.

8) Die Kommission stimmt nun, auf die in diesem Rapporte enthaltenen Instruktionen gestützt, darin überein, dass behufs legal - medizinischer Untersuchungen das Verfahren mit dem Marsh'schen Apparate vollkommen ausreichen wird, besonders da die Quantität des aufzufindenden Arseniks fast immer grösser ist, als die, welche durch die Genauigkeit des Apparats sicher ermittelt werden kann; es versteht sich übrigens von selbst, dass dieser Apparat nur als ein Mittel, das Metall zu konzentriren benutzt werden kann, so dass wir dessen chemische Charaktere besser studiren können, dass aber die durch ihn gelieferten Indikationen ganz ohne Werth, oder wenigstens sehr zweifelhaft in den Fällen sind, wo die Ablagerung in der Röhre in nicht hinreichender Quantität vorhanden ist, um chemisch untersucht werden zu können.

Wir fügen hinzu, dass in der grösseren Anzahl von Vergiftungsfällen die Prüfung der ausgeworfenen Stoffe, oder derer, die sich im Darmkanal vorfinden, genügen wird, um den Untersuchenden von dem Vorhandensein des Arseniks zu überzeugen, und dass die Verkohlung der Organe nur dann angewandt zu werden braucht, wenn die ersten Versuche ohne Erfolg geblieben sind, oder besondere Umstände es erheischen.

Die Kommission ist also in Betracht der Wichtigkeit des Gegenstandes und der Anstrengungen, welchen sich die Herrn Danger und Flandin unterzogen haben, um den Gebrauch des Marsh'schen Apparats zu vervollkommen, der Meinung, dass die Akademie diesen Herrn einstimmig ihren Dank abstatte.

Auch glaubt die Kommission, den Herrn Lassaigne, Kaepelin und Kampmann für ihren ützlichen Modifikationen des Marsh'schen Apparats im Namen der Akademie ihren Dank aussprechen zu müssen.

In gleichem Verlage ist erschienen:

Bibliothek von Vorlesungen etc.

bearbeitet oder redigirt

von

Dr. Friedrich J. Behrend,

prakt. Ärzte zu Berlin und Mitglieder mehrerer gelehrten Gesellschaften.

No. 146.

Die Brustkrankheiten,

deren

richtige Würdigung und Behandlung

von

William Stokes,

M. D.

Deutsch bearbeitet

unter Redaktion des

Dr. Fr. J. Behrend,

prakt. Ärzte in Berlin.

Erste Lieferung. Bogen 1—6.

Subscriptions-Preis $\frac{1}{3}$ Thlr.

Das hier folgende Werk, ursprünglich aus einer Reihe, vom berühmten Verfasser in Dublin gehaltenen, Vorlesungen hervorgegangen, ist längst in Deutschland als ein klassisches über Brustkrankheiten anerkannt, und theils im Originale theils in deutscher Uebersetzung Gegenstand vielen Begehrens geworden. Ueber die bisherige, anderswo erschienene und längst im Buchhandel befindliche deutsche Uebersetzung ist weiter nichts zu sagen, als dass gerade darum, obwohl sie den Betrieb von mehreren Jahren voraus hat, der hier unterzeichnete Verleger sich entschlossen hat, die Redaktion der „Bibliothek von Vorlesungen“ zu ersuchen, eine neue Uebersetzung besorgen zu lassen, und zwar eines Theils um dem deutschen ärztlichen Publikum dieses vortreffliche Werk endlich in derjenigen fließenden, angenehm lesbaren und doch getreuen Uebertragung, wodurch die ganze Reihe der „Bibliothek von Vorlesungen“ eine so allgemeine Anerkennung gefunden hat, anbieten zu können, und andern Theils damit dieses Werk über Brustkrankheiten mit den so ausgezeichneten, in meinem Verlage bereits in zweiter Auflage erschienenen „Vorlesungen über innere Krankheiten“, welche beide sich gewissermassen ergänzen, in gleicher Form und Druckweise und zu billigem Preise endlich vorhanden sei.

Was seit diesen beiden Werken von Stokes noch irgendwo veröffentlicht worden, wird in einem Anhang hier aufgenommen werden, so dass diese jüngste Uebersetzung auch noch den grossen Vorzug besitzt, die neuesten Ansichten und Erfahrungen des berühmten Arztes und Professors zu enthalten.

Leipzig, August 1843.

Ch. E. Koltmann.

Orfila, Mathieu J. B.

Vorlesungen über Arsenikvergiftung in chemischer, gerichtlicher u.
therapeutischer Hinsicht mit Bezugnahme auf den bekannten Laffarge'schen
Rechtsfall Deutsch von Edu. Henoch. Unter Redaktion von F. J. Behrend.
Auch m. d. Titel: Bibliothek von Vorlesungen der vorzüglichsten u. berü
hmtesten Lehrer des Auslandes über Medizin, Chirurgie u. Geburtshülfe

Lpzg 1843

Med.for. 17 md

urn:nbn:de:bvb:12-bsb10290082-4